

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Faculté de génie

Département de génie civil

Centre universitaire de formation en environnement et développement durable

PERTURBATEURS ENDOCRINIENS DANS UNE STATION DE TRAITEMENT BIOLOGIQUE DE LIXIVIAT D'UN SITE D'ENFOUISSEMENT SANITAIRE : CAS DU BISPHÉNOL-A

Maîtrise en environnement

Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de maître en environnement (M. Env.)

Abdessamad EL HASSNI

Jury	Roland LEDUC (directeur)
	Hubert CABANA (co-directeur)
	Jean-Philippe BELLENGER (correcteur)
	Alexandre CABRAL (rapporteur)

<<The chemicals to which life is asked to make its adjustment are no longer merely the calcium and silica and copper and all the rest of the minerals washed out of the rocks and carried in rivers to the sea; they are the synthetic creations of man's inventive mind, brewed in his laboratories, and having no counterparts in nature.>>

Rachel Carson, *Silent Spring* (1969)

RÉSUMÉ

Les lixiviats des sites d'enfouissement, formés des eaux de pluie et de fonte de neige percolées à travers les cellules d'enfouissement, constituent un défi pour les filières conventionnelles de traitement des eaux. Ceci est dû à la complexité de ce type d'eaux polluées, mais aussi à la panoplie de contaminants émergents qu'elles peuvent contenir. Par ailleurs, l'évolution des exigences réglementaires en matière de l'environnement requiert un traitement séparé et distinct de eaux de lixiviats par rapport aux stations de traitement des eaux usées urbaines.

L'un des produits ubiquitaire au lixiviat est le bisphénol A (BPA) qui est considéré comme un perturbateur endocrinien dû à sa capacité de mimer certaines hormones endocriniennes. Il conduit, entre autre, à la féminisation de certaines espèces aquatiques suite à une réduction d'hormones masculines lors de la différenciation embryonnaire. La destruction de cellules testiculaires, la diminution de production de spermatozoïdes et des œufs sont également reportés lors de tests au laboratoire.

La majorité des études conduites à ce niveau sont par rapport à la présence de BPA dans les eaux usées urbaines. Le présent projet vise l'investigation de la présence et de l'élimination du BPA au niveau d'une station de traitement biologique de lixiviats d'un site d'enfouissement technique au Centre-du-Québec (Canada). Cette installation consiste principalement en un traitement biologique comprenant un réacteur biologique séquentiel précédé par un étang d'accumulation et de régulation. Les résultats de quantification des échantillons prélevés montrent une concentration élevée en BPA de l'ordre de $5\,823 \pm 575 \mu\text{g} / \text{L}$ à l'entrée de la station et de $256 \pm 9 \mu\text{g} / \text{L}$ à la sortie. Le rendement global d'élimination de la station affiche une valeur de 98%.

L'adsorption du BPA sur les biosolides semble être un mécanisme d'élimination qui doit être pris en considération. Les tests menés au laboratoire montrent que le BPA s'adsorbe sur les biosolides selon le modèle de Freundlich avec un coefficient de corrélation de 0,986 contrairement au modèle de Langmuir (0,766) ou encore de Dubinin-Radushkevich (0,811). La cinétique réactionnelle de l'adsorption suit une réaction de pseudo deuxième ordre avec une vitesse d'adsorption de $0,0043 \text{ g}/\mu\text{g}\cdot\text{min}$ et est contrôlée par la diffusion intraparticulaire

et la couche limite. D'un point de vue thermodynamique, la réaction est spontanée et exothermique avec des liaisons faibles de type *van der Waals* et électrostatiques.

Mots-Clés : Adsorption, bisphénol A, perturbateur endocrinien, contaminants émergents, biosolides, lixiviat,

REMERCIEMENTS

Je tiens d'abord à remercier monsieur Roland Leduc, professeur à l'Université de Sherbrooke, de m'avoir donné cette opportunité d'accès à la recherche en environnement et d'avoir cru en moi. Je le remercie encore une fois pour son encadrement, ses conseils et remarques pertinentes.

Je remercie monsieur Hubert Cabana, professeur à l'Université de Sherbrooke pour ses conseils, appuis et motivations tant scientifiques et académiques que para-académiques, veuillez trouver ici mes sincères remerciements.

Mes remerciements vont aussi aux professeurs Jean-Philippe Bélanger et Alexandre Cabral d'avoir accepté de faire partie de jury d'évaluation de ce travail.

Je ne peux oublier Olivier Savary, coordonnateur au Laboratoire de génie de l'environnement, d'abord pour son support en matière de chimie analytique ainsi que pour les discussions divers le long de ce projet.

Ma famille, mon père, ma mère et sœurs et frères, je leur dis tous, un grand merci pour votre support le long de cette maîtrise.

Finalement, je tiens à remercier le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG) et le Groupe de recherche sur l'eau de l'Université de Sherbrooke (GRE AUS) pour leur soutien financier.

TABLE DES MATIÈRES

Résumé.....	iii
Remerciements.....	v
Liste des figures	viii
Liste des tableaux	ix
Liste des abréviations.....	xi
Liste des symboles.....	xiii
1. Introduction	1
1.1. Objectifs.....	3
1.2. Contributions scientifiques	4
1.3. Structure du mémoire	4
2. État de l’art	6
2.1. Origine des lixiviats	6
2.2. Caractéristiques des lixiviats	11
2.3. Modes de traitement des lixiviats	13
2.4. Les lixiviats, source de polluants émergents.....	17
2.5. Bisphénol A (BPA).....	19
2.5.1. Caractéristiques physico-chimiques.....	19
2.5.2. Origines et présence du BPA dans l’environnement.....	21
2.5.3. Effets sur la santé et sur l’environnement	22
2.6. Modes d’élimination du BPA des lixiviats.....	23
2.6.1. Hydrolyse	24
2.6.2. Volatilisation.....	24
2.6.3. Photolyse.....	25
2.6.4. Oxydation et oxydation avancée	25
2.6.5. Biodégradation	26
2.6.6. Adsorption.....	32
2.6.7. Conclusion	34

3. Adsorption removal of bisphenol a in a biological plant treating A MSW landfill leachate	36
3.1. Avant Propos	36
Abstract.....	37
3.2. Introduction.....	37
3.3. Materials and methods	39
3.3.1. Chemicals.....	39
3.3.2. Sampling and sample preparation	40
3.3.3. Analytical methods.....	41
3.3.4. Batch adsorption tests	42
3.3.5. Kinetics studies	45
3.3.6. Diffusion model	46
3.3.7. Effect of temperature and thermodynamics	46
3.4. Results and discussion	47
3.4.1. Leachate and biosolids characterisation.....	47
3.4.2. Effect of biosolids concentration	48
3.4.3. Equilibrium Study	49
3.4.4. Kinetics study.....	52
3.4.5. Diffusion model	54
3.4.6. Thermodynamics study.....	56
3.5. Conclusions.....	57
3.6. Acknowledgements	58
4. Conclusion	59
ANNEXE A	62
Références.....	63

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 Cycle de l'eau dans un site d'enfouissement (Billard, 2001).....	7
Figure 2.2 Schéma représentant la décomposition anaérobie de la matière organique dans une cellule de site d'enfouissement (Lema <i>et al.</i> , 1988)	9
Figure 2.3 Schéma des différentes voies de dégradation et d'élimination dans un système de traitement de biologique de lixiviat adapté de Clouzot <i>et al.</i> (2013) et Pomiès <i>et al.</i> (2013).	24
Figure 2.4 Voie possible de dégradation du Bisphénol A par <i>Sphingomonas</i> sp. souche AO1 (Spivack <i>et al.</i> , 1994; Gassara <i>et al.</i> , 2013).....	30
Figure 3.1 Schematic of the leachate treatment plant and position of the sampling points	39
Figure 3.2 Sample preparation method and analytical procedure.	41
Figure 3.3 Effect of biosolids dosage on the adsorption of BPA (T=20°C, pH=7,5 ±0,5)	49
Figure 3.4 Adsorption isotherms of BPA onto biosolids at 293, 303 and 313 °K	50
Figure 3.5 Freundlich coefficient and constant versus temperature.	51
Figure 3.6 Equilibrium time for the adsorption of BPA onto biosolids (Biosolid 5g/L, T=20°C, pH=7,5 ±0,5).....	53
Figure 3.7 Intraparticle diffusion model of biosolids adsorption of BPA (T=20°C, pH=7,5 ±0,5).....	55
Figure 3.8 Boyd diffusion model of BPA adsorption onto biosolids (T=20°C, pH=7,5 ±0,5).....	55
Figure 3.9 Gibbs free energy and temperature dependence for adsorption of BPA onto biosolids.....	56

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Polluants retrouvés dans les lixiviats des centres d'enfouissement (adapté de Lee <i>et al.</i> , 2010).....	11
Tableau 2.2 Composition typique de lixiviats des sites d'enfouissement ^(a) Christensen <i>et al.</i> , 2001; ^(b) McBean <i>et al.</i> , 1995 et ^(c) Renou <i>et al.</i> , 2008).....	12
Tableau 2.3 Comparaison de l'efficacité des différents modes de traitement de lixiviat (Renou <i>et al.</i> , 2008).....	15
Tableau 2.4 Valeurs limites pour le rejet des lixiviats dans les eaux de surface* (RIEMR, 2005, c. Q-2, r. 19, art. 53)	16
Tableau 2.5 Valeurs limites pour le rejet des lixiviats susceptibles d'atteindre les eaux souterraines (RIEMR, 2005, c. Q-2, r. 19, art. 57).	17
Tableau 2.6 Famille de polluants émergents détectés dans les lixiviats de trois site d'enfouissement aux É-U (Eggen <i>et al.</i> , 2012; Ramakrishnan <i>et al.</i> , 2015)	19
Tableau 2.7 Caractéristiques physicochimiques du BPA à 25 °C (National Center For Biotechnology Information, s.d.).....	20
Tableau 2.8 Industries utilisant le BPA (European Commission, 2003).....	20
Tableau 2.9 Rejets (kg/an) de BPA dans différentes matrices selon les É-U et l'U-E (Cousins <i>et al.</i> , 2002).....	21
Tableau 2.10 Élimination du BPA dans différents stations de traitement des eaux usées urbaines (Melcer et Klečka, 2011)	28
Tableau 2.11 Liste de quelques bactéries dégradant le BPA	29
Tableau 2.12 Liste de quelques champignons dégradant le BPA	31

Tableau 2.13 Concentration de BPA dans différentes boues issues de traitement biologique des eaux usées.....	33
Table 3.1 Solid phase extraction method used	40
Table 3.2 Concentrations of BPA in different matrices.....	48
Table 3.3 Adsorption parameters of different linearized isotherm models	51

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ASTM	American Society Testing and Materials
BPA	Bisphénol A
CAS	Chemical Abstract Service registry number
CCME	Conseil canadien des ministres de l'environnement
CRB	The Conference Board of Canada
DBO	Demande biologique en oxygène
DBO5	Demande biologique en oxygène pendant 5 jours
DCO	Demande chimique en oxygène
Defra	Department for Environment Food & Rural Affairs
DL50	Dose létale médiane
E2	Hormone œstradiol
E3	Hormone œstriol
EC	European Commission
EPA	Environmental Protection Agency
É-U	États Unis d'Amérique
GC	Gas Chromatography
HAP	hydrocarbures aromatiques polycycliques
HPLC	High performance liquid chromatography
Lac	Laccase
LiP	Lignine peroxydase
MA	Maine
MDDELCC	Ministère de Développement Durable, Environnement et Lutte contre les Changements Climatiques
MES	matières en suspension
MnP	Manganèse peroxydase
MS	Mass Spectrophotometry
OCDE	Organisation de Coopération et de Développement Économique
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
OH	Ion hydroxyle
PCB	Polychlorobiphényles
PVC	Polyvinyl chloride
PW	Pumping well
REIMR	<i>Règlement sur l'enfouissement et l'incinération des matières résiduelles</i>
rpm	révolution par minute
SBR	Sequencing batch reactor
SPE	Solid phase extraction
TKN	Azote Kjeldahl total
U.F.C	Unité formant des colonies

UHPLC	Ultra high performance liquid chromatography
UK	United Kingdom
USA	United States of America
UV	Ultraviolet

LISTE DES SYMBOLES

$1/n$	Coefficient d'intensité d'adsorption de Freundlich
b (L/ μ g)	Constante d'adsorption de Langmuir
Bt	Constante de Boyd
C_e (μ g/L)	Concentration en BPA en phase liquide après équilibre
C_i (μ g/L)	Concentration initial en BPA en phase liquide
E	Volume de lixiviat produit par un site d'enfouissement
E	Potentiel de Polanyi
E_a (kJ mol ⁻¹)	Energie libre d'adsorption
ED	Fraction d'humidité dans les déchets
ETR	Évapotranspiration réelle
h (g/ μ g.min)	Taux d'adsorption initial
I	Infiltration d'eau
I (μ g/g)	Value of intercept describing the thickness of the boundary layer
K_1	Vitesse de réaction pseudo-premier ordre
k_2 (g/ μ g.min)	Vitesse de réaction pseudo-second ordre
K_f (μ g (L/ μ g) ^{1/n} /g)	Coefficient d'adsorption de Freundlich
k_i (mg /g/min ^{1/2})	Constant rate of intraparticle diffusion
KL (L/g)	Constante d'adsorption de Langmuir
K_r (mol ² .J ⁻²)	Distribution énergétique d'adsorption
M (g)	Masse de l'adsorbant
P	Précipitation pluviométrique
q_e (μ g/g)	concentration à l'équilibre de l'adsorbat sur l'adsorbant
q_m (μ g/g)	Capacité d'adsorption maximale
q_t (μ g/g)	Quantité adsorbé à temps t
R (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	Constante de gaz parfait
R_{ext}	Ruissellement extérieur d'une cellule d'enfouissement
R_{int}	Ruissellement intérieur d'une cellule d'enfouissement
R_L	Paramètre d'équilibre d'adsorption
T (K)	Température (K)
t	Temps
V (ml)	Volume réactionnel
ΔED	Variation d'humidité dans les déchets
ΔG (kJ mol ⁻¹)	Énergie libre
ΔH (kJ mol ⁻¹)	Enthalpie d'adsorption
ΔS (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	Entropie d'adsorption

1. INTRODUCTION

Un déchet, selon les économistes, est défini comme étant un matériau ou sous-produit de l'activité humaine dont le coût et les moyens de disposition sont plus faibles que son utilisation (McBean *et al.*, 1995; Serpell et Alarcón, 1998). Le degré et la limite de cette définition ne sont pas statiques, ils évoluent en fonction des progrès technologiques. Ainsi, le papier, le plastique, le verre et les métaux auparavant considérés comme déchets sont, actuellement, partiellement réutilisés et recyclés. De même, pour les déchets organiques, le reste des aliments et de jardinage sont compostés pour produire un nouveau produit pour l'amendement des terres agricoles ou encore fermentées pour la production du méthane gazeux.

Selon un rapport de la Banque mondiale, publié en 2012, la génération mondiale des déchets solides a été estimée à 1,3 milliard de tonnes par année et devrait d'atteindre 2,2 milliards de tonnes par année d'ici 2025 (Hoornweg et Bhada-Tata, 2012). Selon le *Conference Board du Canada (CRB)*, le Canada et les É-U affichent les bilans les plus médiocres en matière de production de matières résiduelles avec près de 777 et 725 kg/habitant respectivement, comparés à la moyenne européenne de 483 kg/habitant et au Japon avec seulement 358 g/habitant et à d'autres pays de l'Organisation de Coopération et de Développement Économique (OCDE) (CBR, 2013; OCDE, 2015). Au Canada près de 25 millions de tonnes de déchets ont été éliminés en 2012 dont 9,5 millions sont des déchets résidentiels (Statistique Canada, 2015).

Ces quantités énormes doivent être éliminées de la manière la plus sécurisée sans pour autant nuire à la santé humaine, à son bien-être et à l'environnement. Selon le même rapport de la Banque mondiale (Hoornweg et Bhada-Tata, 2012), l'enfouissement des déchets reste le choix le plus pratiqué dans le monde. Au Canada, 72% des matières résiduelles générées sont enfouies, 54 % aux É-U, 35 % pour l'Europe (OCDE, 2015) et 86 % dans la province du Québec (Recyc-Québec, 2013). Au Québec, on dénombre 39 sites d'enfouissement actifs contre seulement 4 incinérateurs, 13 lieux d'enfouissement de débris de construction et de démolition et 23 dépôts en tranchées (Recyc-Québec, 2013). Selon un recensement de 2011,

près de 5,9 millions de tonnes de déchets, boues humides comprises, ont été générés, ce qui représente un ratio de 746 kg/habitant (Recyc-Québec, 2013).

Bien que l'enfouissement des déchets soit la solution privilégiée, elle n'est pas pour autant la plus environnementale qui soit. En effet, l'un des risques majeurs associé à cette méthode est les eaux de lixiviation. Ces dernières sont des eaux générées suite à l'infiltration des eaux pluviales et de fonte de la neige à travers les cellules d'enfouissement ainsi que la décomposition des déchets. Ces eaux sont très chargées en contaminants et peuvent avoir des répercussions néfastes sur les eaux souterraines par infiltration ou encore sur les eaux de surfaces. Le traitement des lixiviats demande une connaissance et une caractérisation précises de ces effluents (lixiviats) afin de choisir et de concevoir le système de traitement le plus adéquat.

D'autre part, avec l'évolution des techniques de détection et de quantification des polluants, de nouveaux composés chimiques sont apparus suscitant plus d'inquiétude en ce qui concerne leurs répercussions sur la qualité de la vie humaine et de son environnement. Cette nouvelle catégorie de polluants est dénommée « polluants émergents ». Ce sont en effet des composés chimiques naturels ou synthétiques n'ayant pas été détectés auparavant susceptibles d'induire des effets sur l'environnement et la santé humaine.

Malgré les efforts mis en place pour détourner une partie de ces déchets produits pour soit les réutilisés ou les recycler, une partie considérable de papier, plastique et contenants métalliques se retrouvent dans les déchets à enfouir. Cette fraction représente 22% en Allemagne et 9% en France (Hoorweg et Bhada-Tata, 2012), 17% aux États Unis (É-U) (U.S. EPA, 2015) et 7% en Grande Bretagne (Defra, 2009). Au Québec on estime près de 20% des déchets enfouis sont constitués de plastique et de papier (Recyc-Québec, 2013). Ces derniers sont susceptibles de contenir du bisphénol A (BPA) qui est un monomère synthétisé et qui rentre dans la fabrication entre autres, de plastiques polycarbonate, résine époxy, papier thermique et bien d'autres (European Commission, 2003).

Le BPA est classé comme perturbateur endocrinien en raison de sa capacité à mimer et/ou inhiber des hormones ce qui peut provoquer un dysfonctionnement du système endocrinien des espèces exposées (Kalmykova *et al.*, 2013; Mohapatra *et al.*, 2011; Nalbone *et al.*, 2011).

D'autre part, le BPA a été détecté dans les lixiviats des sites d'enfouissement sanitaire ainsi que dans les stations de traitement des eaux usées urbaines. Au niveau des lixiviats, la concentration du BPA varie de moins de 0,01 µg/L à 25 000 µg/L (Kalmykova *et al.*, 2013; Schwarzbauer *et al.*, 2002). En effet, le BPA peut subir une lixiviation durant la dégradation des déchets enfouis. Une étude menée par Xu *et al* (2011) sur le PVC renfermant 12,1 µg/g de BPA montre que ce dernier peut être lixivié à 34,7% en eau distillée. Pour les résines époxy utilisées comme revêtement intérieur de différents matériaux destinés principalement dans à l'industrie de conserve agroalimentaire, les tests montrent une lixiviation de l'ordre de 0,9 µg/m² et 3,5 µg/m² pour la résine époxy-acrylate pour une concentration initiale de BPA libre non polymérisé de 9 µg/g et 4,4 µg/g respectivement (Sakamoto *et al.*, 2007).

Les traitements des eaux polluées (lixiviats et eaux usées) actuels sont basés sur l'élimination de la matière organique, des nutriments et des ions métalliques (Renou *et al.*, 2008). Une partie des polluants d'intérêt émergent, dont le BPA, sont partiellement éliminés et constituent un risque à l'environnement et à la santé humaine (Clara *et al.*, 2005; Ruel *et al.*, 2011)

De plus, une décision d'amélioration ou d'adaptation d'un procédé de traitement déjà en place pour l'élimination de tels polluants passent par l'acquisition d'informations pertinentes dont la présence, la concentration ainsi que l'évaluation des mécanismes d'élimination de ces derniers.

1.1. Objectifs

Le présent projet a été réalisé sur une station de traitement de lixiviats, opérationnelle, d'un site d'enfouissement technique au Centre-du-Québec. La station de traitement consiste en un étang pour la régulation du débit et est d'une capacité de 76300 m³ et d'un réacteur biologique séquentiel d'une capacité de 2500 m³.

L'objectif principal est l'étude de l'élimination du BPA présent dans le lixiviat par adsorption sur les biosolides. Les objectifs spécifiques sont déclinés comme suit :

- Quantification du BPA au niveau des lixiviats bruts et traités
- Quantification du BPA au niveau des biosolides et sédiments

- Étude du mécanisme d'adsorption du BPA sur les biosolides.

Ainsi, des campagnes d'échantillonnages ont été effectuées au niveau de lixiviats bruts et traités, des sédiments de bassin de régulation et des boues (biosolides) produites au niveau du réacteur biologique séquentiel. De même, le taux d'élimination du BPA par l'ensemble de la station sera à déterminer.

L'élimination du BPA par adsorption sur les biosolides a été étudiée à l'échelle de laboratoire. À cet effet, des tests d'adsorption et les différents paramètres cinétiques et thermodynamiques ont été déterminés.

1.2. Contributions scientifiques

Les tests menés en laboratoire et les résultats ont fait l'objet de deux communications par affiche (poster), et un article scientifique, dont les références sont comme suit :

El Hassni, A., R. Leduc et H. Cabana (2013) Occurance and Fate of Bisphenol A in a Biological Treatment System of Leachate from a MSW landfill site. CSC, 96th Canadian Chemistry Conference & Exhibition, Québec, Québec, Canada, 26-30 May.

El Hassni, A., R. Leduc et H. Cabana (2014) Adsorption of bisphenol-A on biosolids of an aerobic process treating an MSW landfill leachate. IWA World Water Congress & Exhibition, Lisbonne, Portugal, 21-26 septembre.

El Hassni, A., R. Leduc et H. Cabana (soumis 18 décembre 2015) Removal of Bisphenol A by adsorption in a biological plant treating a MSW landfill leachate . *Adsorption (Journal of the International Adsorption Society)*.

1.3. Structure du mémoire

Le premier chapitre, du présent mémoire, présente la problématique et les objectifs ayant donné lieu à ce projet de maîtrise. Dans le deuxième chapitre est consacré à une revue de littérature liée au projet. D'abord, le phénomène de lixiviation et l'origine de lixiviat sont expliqués. La caractérisation de ces derniers par rapport à différents paramètres a été revue

ainsi que les performances des différents procédés de traitements de lixiviats (biologique, chimique, physique ou une combinaison de ces derniers). Ensuite, il on traitera des polluants émergeant et plus particulièrement du bisphénol A, ses caractéristiques physico-chimiques, l'origine, le devenir dans l'environnement, sa toxicologie et sont écotoxicité ainsi que les technologies et mécanismes de dépollution de ce dernier seront élucidées. Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'adsorption du BPA sur les biosolides. Elle traite de la méthodologie et de matériels utilisés ainsi qu'un rappel de la théorie d'adsorption et ses modèles cinétiques et thermodynamiques appliqués lors du projet. Les différents résultats des tests au laboratoire sont exposés et interprétés. Finalement, le chapitre quatre consiste en une récapitulation de l'essentiel des différents faits et informations pertinentes lors de ce projet. Une conclusion clôt ce mémoire.

2. ÉTAT DE L'ART

2.1. Origine des lixiviats

Afin de comprendre la problématique sur les polluants liés aux lixiviats et leurs modes de traitement, il est judicieux de faire un état des lieux sur l'origine de ces derniers ainsi que leur caractérisation et les méthodes de traitement disponibles.

L'un des défis majeurs des lieux d'enfouissement est sans doute la gestion des lixiviats et les gaz à effets de serre. En effet, il y a exigence en matière légale à traiter ces lixiviats avant leur rejet dans le milieu naturel ou dans un réseau d'assainissement. Au Québec, c'est le *Règlement sur l'enfouissement et l'incinération des matières résiduelles* (REIMR, 2005) qui structure tout ce qui a trait aux matières résiduelles et notamment les lixiviats. Selon ce règlement, les lixiviats doivent subir un traitement avant leur rejet; les critères à respecter sont présentés à la section 2.3.

Les lixiviats sont en grande partie formés des eaux d'infiltration pluviales ou celles de fonte de neige. Les eaux de percolation, lors du passage dans les strates des déchets enfouis, entraînent avec elles de la matière organique décomposée ou partiellement décomposée et des matières inorganiques. L'humidité contenue dans les déchets s'ajoute également aux eaux infiltrées. La figure 2.1 illustre le cycle de l'eau dans un site d'enfouissement. Ces infiltrations influencent à la fois la quantité des lixiviats produits, mais aussi leurs qualités en termes de contaminants.

La quantité de lixiviat peut être estimée, par le biais d'un bilan hydrique, à partir des données pluviométriques de la région. Plusieurs modèles mathématiques sont proposés, notamment par Qasim et Chiang (1994). De la figure 2.1, Billard (2001) propose l'équation suivante, où (E) est la quantité d'effluents (lixiviat) pouvant être produite :

$$E = P + ED - I - ETR - R_{ext} - R_{int} \pm \Delta ED \quad (2.1)$$

Les termes de cette équation (unité : volume d'eau) se définissent ainsi :

La pluviométrie (P), c'est la quantité de précipitation que le site reçoit. Le terme P correspond aux apports en eau sur le site d'enfouissement.

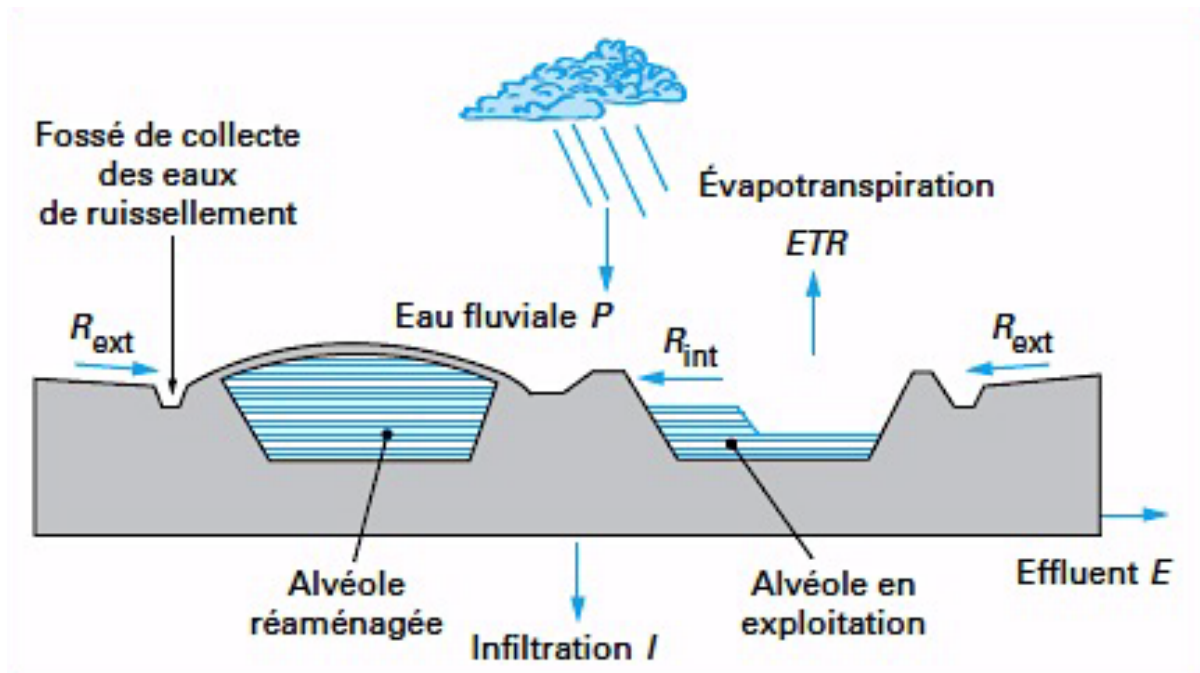


Figure 2.1 Cycle de l'eau dans un site d'enfouissement (Billard, 2001)

ETR : évapotranspiration; R_{ext} : Ruissellement extérieur; R_{int} : Ruissellement intérieur

ED : corresponds à la fraction d'eau provenant des déchets. C'est la quantité d'humidité contenue dans les déchets. Cette humidité peut être plus de 40% en masse des déchets enfouis (Billard, 2001).

I : L'infiltration. Malgré l'imperméabilisation du site d'enfouissement, une fraction d'eau pourrait s'infiltrer vers les couches profondes.

R_{ext} : Ruissèlement des eaux de l'intérieur vers l'extérieur. Des apports en eau peuvent venir de l'extérieur de la cellule d'enfouissement, notamment le cas où les fossés censés collecter ces eaux sont inefficaces.

R_{int} : Ruissèlement des eaux de l'extérieur vers l'intérieur. Des mouvements d'eau, de l'intérieur de la cellule vers l'extérieur, sont censés être négligeables en raison des digues périphériques délimitant les cellules d'enfouissement.

ΔED : C'est la variation de la teneur en eau des déchets. Elle est fonction de la pluviométrie reçue sur la cellule en exploitation. En effet, les déchets vont avoir une absorption d'eau qui varie selon leur type.

ETR : Évapotranspiration réelle. Elle est considérée comme nulle principalement pour les cellules couvertes (Billard, 2001).

La quantité de lixiviat susceptible d'être produite d'une cellule d'enfouissement dépend des conditions climatiques et géologiques de la région. Plusieurs publications (Chen, 1996; Fan *et al.*, 2006; Frascari *et al.*, 2004; Khattabi *et al.*, 2002) rapportent la production des lixiviats dans des sites d'enfouissement et les résultats montrent une corrélation entre les variations climatiques ou saisonnières et la quantité et la qualité de ces lixiviats. Ainsi, il y a une plus forte production de lixiviat lors des saisons pluviales et lors des fontes de neige.

Lors de l'enfouissement des déchets, ces derniers vont subir un processus de dégradation à long terme. Les déchets seront soumis à la fois à des processus physique, chimique et biologique. La transformation des déchets à l'intérieur des cellules va influencer fortement la qualité des lixiviats. La taille des déchets déchiquetés, le degré de compactage, la nature même des déchets, l'hydrologie et l'âge du site d'enfouissement ainsi que le climat sont des facteurs clés dans la production et les caractéristiques physico-chimiques des lixiviats (Lema *et al.*, 1988). La figure 2.2 présente le bilan de masse des différents mécanismes de transformation et dégradation typiques à l'intérieur d'une cellule d'enfouissement.

L'humidité contenue dans les déchets ainsi que les eaux de filtration vont initier l'hydrolyse des matières complexes, constituant les déchets. L'eau infiltrée va aussi contribuer à la lixiviation de composés chimiques libres non polymérisés (Lema *et al.*, 1988; Olivier, 2010). Le pH de ces eaux va être ainsi déterminant spécifiquement pour la présence des formes ioniques plus ou moins toxiques notamment des métaux lourds comme le zinc, le mercure, le plomb et bien d'autres.

Les micro-organismes vont contribuer à la transformation de ces déchets. L'action des micro-organismes reste la plus importante vis-à-vis de l'action physique ou chimique. Trois niveaux d'actions biologiques sont observés à cet effet (McBean *et al.*, 1995).

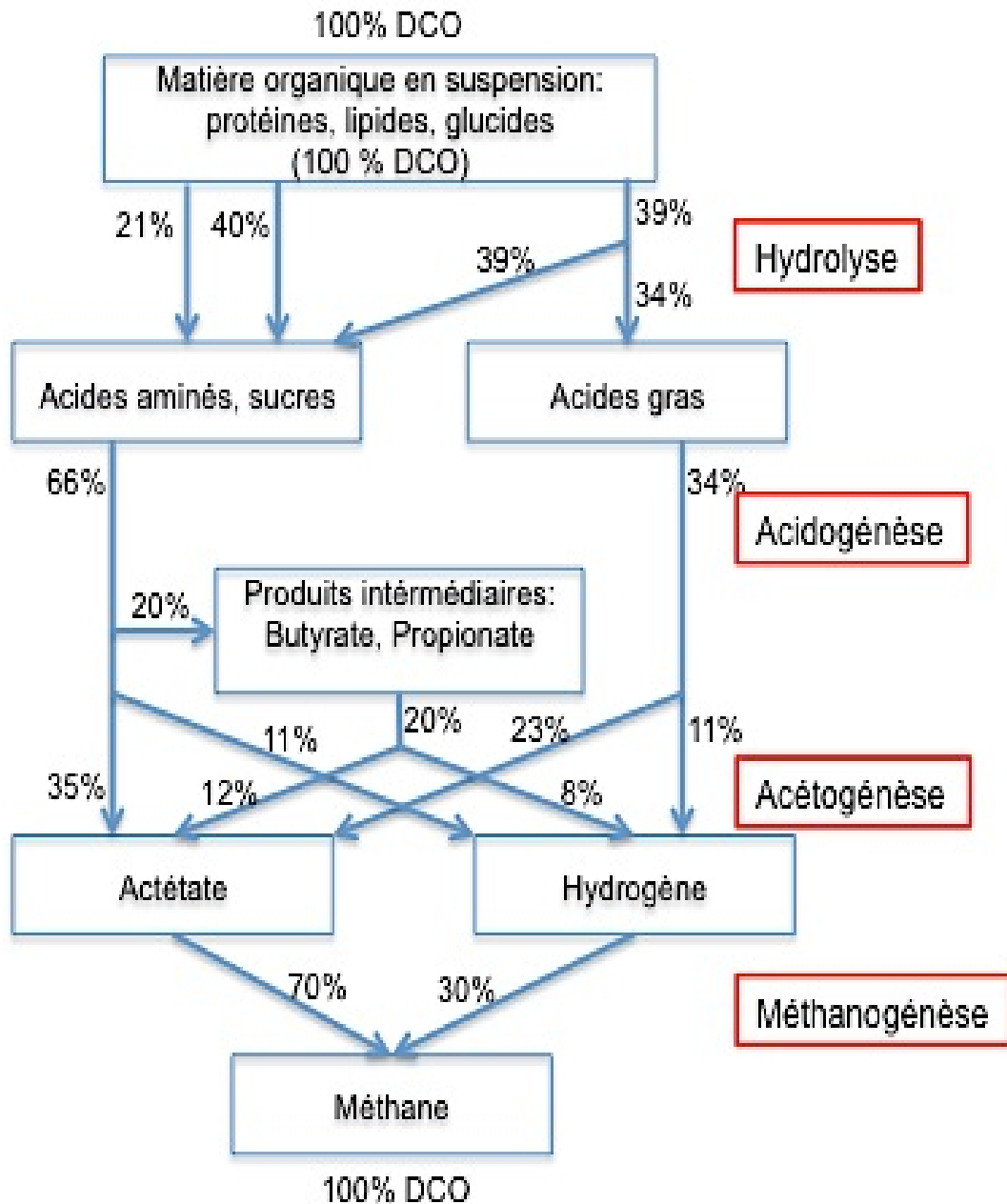


Figure 2.2 Schéma représentant la décomposition anaérobie de la matière organique dans une cellule de site d'enfouissement (Lema *et al.*, 1988)

Au niveau des couches supérieures, juste en dessous de la couche de recouvrement de la cellule, des micro-organismes en condition aérobie sont les premiers à entrer en action pour oxyder la matière organique biodégradable avec production de dioxyde de carbone, d'eau, de

matériaux organiques dégradés et de chaleur (Olivier, 2010). Cette phase est relativement courte, de quelques jours à quelques semaines, et limitée par la disponibilité de l'oxygène dans le milieu (McBean *et al.*, 1995).

Suite à la consommation de l'oxygène, une phase transitoire se manifeste, c'est la phase acétogène (voir figure 2.2). Des micro-organismes, dits anaérobies facultatifs, fonctionnent tant en condition aérobie qu'en anaérobie (McBean *et al.*, 1995). Ce sont principalement des bactéries acétogènes qui vont fermenter la matière organique pour produire des éléments simples et solubles comme des acides gras volatils avec des chaînes C_2 à C_6 (Olivier, 2010). Ces acides gras sont caractérisés par la production de DBO à valeur élevée, généralement supérieure à 10 000 mg/L (McBean *et al.*, 1995).

Le ratio DBO5/DCO est généralement supérieur à 0,5, cela signifie généralement que le lixiviat est biodégradable (Tatsi *et al.*, 2003; Lo, 1996). La présence d'acides gras donne lieu à un milieu acide avec un pH qui varie entre 5,5 et 6,6 (Olivier, 2010). Un tel pH permet la dissolution d'autres matériaux dont les métaux notamment le fer, le manganèse, le zinc et le magnésium (McBean *et al.*, 1995). Cette phase est caractérisée également par la formation d'ammoniac avec des concentrations qui varient entre 500 et 1000 mg/L (McBean *et al.*, 1995).

Au fil du temps, et en absence d'oxygène, le milieu devient réducteur; c'est la phase méthanogène (voir figure 2.2). Des souches de microorganismes anaérobies strictes se développent lentement et un équilibre s'établit entre la phase acétogène et la phase méthanogène (McBean *et al.*, 1995). Pour la croissance, les microorganismes anaérobies dégradent les composés issus de la phase acétogène en produisant un mélange de CO_2 et CH_4 gazeux; c'est la phase méthanogène (McBean *et al.*, 1995). Les lixiviats produits lors de cette phase sont caractérisés par de faibles valeurs en DBO et DCO. L'ammoniac, quant à lui, continue à se former lors de la phase acétogène (McBean *et al.*, 1995).

Les trois phases décrites précédemment jouent un rôle primordial sur la qualité des lixiviats. Ces mêmes phases sont influencées par les conditions climatiques (précipitation et température) et la qualité des déchets (fraction de la matière organique et présence de métaux).

Ces différents facteurs font que les lixiviats présentent une grande variabilité d'un point à l'autre et d'une période à l'autre.

2.2. Caractéristiques des lixiviats

Les éléments caractéristiques des lixiviats des sites d'enfouissement sanitaire peuvent être classés en trois grands groupes comme représentés dans le tableau 2.1 (Lee *et al.*, 2010). Ces groupes sont les caractéristiques de la fraction organique de la matière, la fraction inorganique, la fraction xénobiotique ainsi que des métaux, mais à faible concentration dont l'arséniate, le cobalt, le lithium ou encore le mercure (Lee *et al.*, 2010).

Tableau 2.1 Polluants retrouvés dans les lixiviats des centres d'enfouissement (adapté de Lee *et al.*, 2010)

Groupe de polluants dans le lixiviats	Substances
Matière organique	Acides, alcools, aldéhydes et autres exprimés en DCO (demande chimique en oxygène), DBO (demande biologique en oxygène), COD (carbone organique dissous) et les acides gras volatils comprenant les acides humiques et fulviques.
Matière inorganique	Sulfate, chlore, ammoniac, calcium, magnésium, sodium, potassium, fer et manganèse. Les métaux lourds : plomb, nickel, cuivre, cadmium, chrome et zinc
Matière xénobiotique	Hydrocarbures aromatiques, phénols (BPA), les dérivés aliphatiques chlorés, les pesticides, les PCB, les dioxines, les HAP, etc.

Par ailleurs, les lixiviats présentent une grande variabilité en matière des quantités de ses éléments caractéristiques (tableau 2.2). Les éléments caractéristiques varient également en fonction de la maturité du site d'enfouissement comme le montre le tableau 2.2.

Tableau 2.2 Composition typique de lixiviats des sites d'enfouissement ^(a) Christensen *et al.*, 2001; ^(b) McBean *et al.*, 1995 et ^(c) Renou *et al.*, 2008)

Qualification	Lixiviat ^(a)	1 an ^(b)	5 ans ^(b)	15 ans ^(b)	Canada ^(c)
Paramètres		Jeune	Intermédiaire	Stabilisé	Jeune
pH (sans unité)	4,5 – 9	-	-	-	5,8
Conductivité (µs/cm)	2500 – 35000	-	-	-	-
Solides totaux	2000 – 60000	-	-	-	-
Solides dissous totaux	-	20000	5000	2000	-
Carbone organique total	30 – 29000	-	-	-	-
DBO5	20 – 57000	20000	2000	50	9660
DCO	140 – 152000	-	-	-	13800
DBO5/DCO	0,02 – 0,8	-	-	-	0,7
Azote ammoniacal	50 – 2200	1500	350	60	42
Azote Kjeldahl	14 – 2500	2000	400	70	212
Phosphate total	0,1 – 23	150	50	-	-
Chlore	150 – 4500	1000 – 3000	500 – 2000	-	-
Sulfates	8 – 7750	500 – 1000	50 – 500	-	-
Carbonate d'hydrogène	610 – 7320	-	-	-	-
Calcium	10 – 7200	1000 – 3000	100 – 1000	-	-
Sodium	70 – 7700	1000 – 3000	100 – 1000	-	-
Potassium	50 – 3700	500 – 1000	100 – 1000	-	-
Magnésium	30 – 15000	500 – 1000	100 – 1000	-	-
Fer	3 – 5500	500 – 1000	100 – 300	-	-
Aluminium	-	100 – 200	10 – 50	-	-
Manganèse	0,03 – 1400	-	-	-	-
Silice	4 – 70	-	-	-	-
Arsenic	0,01 – 1	-	-	-	-
Cadmium	0,0001 – 0,4	<0,1	-	-	-
Chrome	0,02 – 1,5	-	-	-	-
Cobalt	0,005 – 1,5	-	-	-	-
Cuivre	0,005 – 10	<10	-	-	-
Mercure	0,00005 – 0,16	<1	-	-	-
Nickel	0,015 – 13	-	-	-	-
Zinc	0,03 – 1000	100 – 200	10 – 50	-	-
Plomb	-	<10	-	-	-

Note : Les valeurs sont exprimées en mg/L sauf pour la conductivité électrique qui est en µS/cm et le pH qui est sans unité.

2.3. Modes de traitement des lixiviats

La difficulté d'identification et quantification des polluants contenus dans les lixiviats, rend difficile le traitement de ces derniers (Chu *et al.*, 1994). Plusieurs critères influencent la formation des lixiviats et par conséquent la charge en polluants. McBean *et al.* (1995) énumèrent cinq principaux facteurs à savoir la composition des déchets, la quantité de l'eau infiltrée, le taux d'humidité dans les déchets, la hauteur des cellules dans lesquelles les déchets sont enfouis et la température à l'intérieur de ces cellules. Ces facteurs, qui diffèrent dans le temps et dans l'espace, font que le produit, le lixiviats, obtenu dans un site d'enfouissement varie d'un site à l'autre selon la combinaison des facteurs cités précédemment ainsi que leur intensité. Cela a une conséquence sur la décision du choix de mode de traitement des lixiviats.

Trois scénarios pour la gestion de traitement des lixiviats sont possibles. Le premier est un traitement total des lixiviats sur site, le deuxième consiste en un traitement partiel, le troisième scénario est le transfert des lixiviats vers l'extérieur. Pour les deux derniers scénarios, les lixiviats vont être acheminés vers un site spécialisé, soit une unité de traitement des eaux polluées (McBean *et al.*, 1995). Le transport peut être assuré soit par un réseau d'assainissement soit par camion-citerne (McBean *et al.*, 1995).

Le traitement des lixiviats peut être apparenté avec le traitement des eaux usées. Toutefois, vu les différents facteurs et la grande variabilité des éléments caractérisant les lixiviats, l'abattement de polluants devient plus complexe que celui des eaux usées urbaines (Robinson et Grantham, 1988). Les lixiviats ont des valeurs en DBO et DCO qui peuvent aller jusqu'à 200 fois celles des eaux usées urbaines (Robinson et Grantham, 1988). En plus, les quantités ainsi que les débits ne sont pas les mêmes et les fortes productions de lixiviats sont observées en hiver ou lors de la saison de fonte de neige.

D'une manière générale, les modes de traitement des lixiviats peuvent être soit conventionnels ou non conventionnels. Le traitement conventionnel comprend le transfert de ces derniers soit par recyclage ou par traitement combiné avec les eaux usées domestiques, le traitement biologique en aérobie et/ou anaérobie et le traitement physico-chimique soit par oxydation, aération, précipitation, adsorption, coagulation, floculation et sédimentation (Renou *et al.*,

2008). Le traitement non conventionnel est essentiellement le traitement membranaire, dont la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Le tableau 2.3 résume les performances des différents types de traitements, par rapport au type de lixiviat à traiter.

Pour le choix et la conception d'une unité de traitement des lixiviats des sites d'enfouissement sanitaire, il est impératif d'avoir une excellente connaissance du mode d'enfouissement, la conception du site d'enfouissement en lui-même, la quantité et la qualité des lixiviats, le degré de traitement exigé par la réglementation et le mode de disposition des résidus ainsi que les effluents ultimes (Qasim and Chiang, 1994). Ce dernier va fixer les niveaux d'efficacité de traitement à mettre en place.

Tableau 2.3 Comparaison de l'efficacité des différents modes de traitement de lixiviat (Renou *et al.*, 2008)

Procédé		Type de lixiviat			Élimination (%)			MES	Turbidité	Résidus
		Jeune (1 an)	Intermédiaire (5 ans)	Vieux (15 ans)	DBO	DCO	TKN			
Transfert	Traitement combiné avec une station de traitement des eaux usées urbaines	Excellent	Acceptable	Faible	Dépends de l'efficacité de la station de traitement des eaux urbaines					
	Recyclage	Excellent	Acceptable	Faible	>90	60-80	-	-	-	-
	Lagunage	Excellent	Acceptable	Faible	80	40-95	>80	30-40	30-40	Boues
Traitement physico-chimique	Coagulation-Floculation	Faible	Acceptable	Acceptable	-	40-60	<30	>80	>80	Boues
	Précipitation chimique	Faible	Acceptable	Faible	-	<30	<30	30-40	>80	Boues
	Adsorption	Faible	Acceptable	Excellent	>80	70-90	-	-	50-70	-
	Oxydation	Faible	Acceptable	Acceptable	-	30-90	-	-	>80	Ozone résiduel
	Aération	Faible	Acceptable	Acceptable	-	<30	>80	-	30-40	Mélange Air-NH ₃
Traitement biologique	Aérobic	Excellent	Acceptable	Faible	>80	60-90	>80	60-80	-	Excès en biomasse
	Anaérobic	Excellent	Acceptable	Faible	>80	60-80	>80	60-80	-	Excès en biomasse
	Réacteur membranaire	Excellent	Acceptable	Acceptable	>80	>85	>80	>99	40-60	Excès en biomasse
Filtration membranaire	Ultrafiltration	Faible à acceptable			-	50	60-80	>99	>99	Concentrât
	Nanofiltration	Excellent	Excellent	Excellent	80	60-80	60-80	>99	>99	Concentrât
	Osmose inverse	Excellent	Excellent	Excellent	>90	>90	>90	>99	>99	Concentrât

Au Québec, le *Règlement sur l'enfouissement et l'incinération des matières résiduelles* présente deux niveaux d'exigences en matière de traitement des lixiviats. Le tableau 2.4 résume les normes en cas d'un rejet final dans les eaux de surface, alors que le tableau 2.5 présente des normes plus contraignantes pour le cas où le point de rejet final est susceptible d'engendrer une contamination des eaux souterraines.

Tableau 2.4 Valeurs limites pour le rejet des lixiviats dans les eaux de surface* (RIEMR, 2005, c. Q-2, r. 19, art. 53)

Paramètres	Valeurs limites	Valeurs limites moyennes mensuelles
Azote ammoniacal (exprimé en N)	25 mg/l	10 mg/l
Coliformes fécaux	1 000 U.F.C./100 ml	
Composés phénoliques	0,085 mg/l	0,030 mg/l
Demande biochimique en oxygène sur 5 jours (DBO5)	150 mg/l	65 mg/l
Matières en suspension	90 mg/l	35 mg/l
Zinc (Zn)	0,17 mg/l	0,07 mg/l
pH	supérieur à 6,0, mais inférieur à 9,5	

*« Pour l'application du présent règlement, est assimilé à un rejet dans l'environnement tout rejet effectué dans un système d'égout dont les eaux usées ne sont pas acheminées vers une installation de traitement établie et exploitée conformément à une autorisation délivrée en vertu de la Loi sur la qualité de l'environnement (chapitre Q-20) »

Comme le montrent les deux tableaux (2.4; 2.5), les critères de la qualité d'un traitement se limitent à des paramètres généraux tels que DBO, DCO, pH, MES, azote sous diverses espèces et des ions métalliques. Cela va de soi pour la majorité des publications traitant de la pollution liée à la gestion des lixiviats (Chiang *et al.*, 1995; Ehrig, 1984; Mæhlum, 1995; Renou *et al.*, 2008). D'autre part et avec la percée de la chimie analytique, la communauté scientifique s'inquiète plus de nouveaux composés chimiques qui n'étaient pas détectables auparavant. Ces composés sont regroupés sous l'appellation de polluants émergents et se trouvent à des concentrations de l'ordre de µg/L voire ng/L (Kümmerer, 2011; Virkutyte *et al.*, 2010) et qui, même à ces faibles concentrations, peuvent avoir des effets négatifs sur l'environnement et la santé humaine. Toutefois, aucune réglementation ni critère de seuil limite pour ~~un~~ le rejet d'une de ces substances n'est établi.

Tableau 2.5 Valeurs limites pour le rejet des lixiviats susceptibles d’atteindre les eaux souterraines (RIEMR, 2005, c. Q-2, r. 19, art. 57).

Paramètres - Substances	Valeurs limites
Azote ammoniacal (exprimé en N)	1,5 mg/l
Benzène	0,005 mg/l
Bore (B)	5 mg/l
Cadmium (Cd)	0,005 mg/l
Chlorures (exprimé en Cl ⁻)	250 mg/l
Chrome (Cr)	0,05 mg/l
Coliformes fécaux	0 U.F.C./100 ml
Cyanures totaux (exprimé en CN ⁻)	0,2 mg/l
Éthylbenzène	0,0024 mg/l
Fer (Fe)	0,3 mg/l
Manganèse (Mn)	0,05 mg/l
Mercure (Hg)	0,001 mg/l
Nickel (Ni)	0,02 mg/l
Nitrates + nitrites (exprimé en N)	10 mg/l
Plomb (Pb)	0,01 mg/l
Sodium (Na)	200 mg/l
Sulfates totaux (SO ₄ ⁻²)	500 mg/l
Sulfures totaux (exprimé en S ⁻²)	0,05 mg/l
Toluène	0,024 mg/l
Xylène (o, m, p)	0,3 mg/l
Zinc (Zn)	5 mg/l

2.4. Les lixiviats, source de polluants émergents

Les nouveaux progrès en matière de chimie analytique notamment en spectrophotométrie de masse et chromatographie liquide et gazeuse (GC-MS, LC-MS et LC-MS/MS) ont permis d’améliorer le seuil de limite de détection et de quantification et de pouvoir analyser des polluants dans des matrices complexes comme les lixiviats et les eaux usées (Agüera *et al.*, 2013; Gros *et al.*, 2008; Wu *et al.*, 2010). Ces techniques ont permis l’ouverture d’une nouvelle famille de polluants dits « polluants émergents » (Kümmerer, 2011; Virkutyte *et al.*, 2010). Ce sont, en effet, des substances chimiques, dans la majorité des cas d’origine

anthropique, parfois naturelle, qui n'étaient pas été détectées jusqu'à il y a une ou deux décennies, ou dont les niveaux de concentration commencent à inquiéter la communauté scientifique suite à leurs probables répercussions sur la santé et l'environnement (US EPA, 2014). En général, en plus de lacunes au niveau d'informations pertinentes sur leurs effets qu'ils peuvent induire sur l'environnement et la santé humaine, ces polluants sont généralement non réglementés et aucun seuil ou limite de leurs rejets n'est en place (Covaci *et al.*, 2012). On trouve dans cette catégorie de polluants émergents des produits pharmaceutiques, des hormones stéroïdiennes, des produits de soins corporels, des surfactants, des composés perfluorés, des plastifiants, des pesticides, des retardateurs de flammes et des nanomatériaux (Virkutyte *et al.*, 2010).

Plusieurs travaux portant sur les polluants émergents ont été publiés durant les dernières années, principalement sur la présence de ces derniers dans les eaux usées et de surface (Ramakrishnan *et al.*, 2015). Dans une étude effectuée par Eggen *et al* (2012), sur des lixiviats provenant de 3 sites d'enfouissement sanitaire aux É-U, on dénombre 128 contaminants classés en 19 familles (voir tableau 2.6).

Les perturbateurs endocriniens font partie de ces polluants émergents. Cette famille regroupe des substances naturelles et synthétiques. En plus d'effets hormonaux, ces substances ont la capacité d'interférer avec le système endocrinien et peuvent avoir des effets oestrogéniques, antioestrogéniques, androgéniques et antiandrogéniques (Kümmerer, 2011). Parmi les substances ayant été détectées dans les différentes matrices d'eau avec un pouvoir de perturbation du système endocrinien, on nomme le BPA, les phtalates, les alkylphénols, certains pesticides, les dioxines et les PCB (Kümmerer, 2011).

Comme il a été mentionné précédemment, le BPA est un composé chimique ubiquitaire et a été trouvé dans différentes matrices environnementales (eau et sol). Les sites d'enfouissements constituent une source d'introduction de ce dernier dans l'environnement à travers ses lixiviats, d'où l'intérêt pour étudier sa présence ainsi que son mode d'élimination dans une station de traitement fonctionnelle de ces lixiviats.

Tableau 2.6 Famille de polluants émergents détectés dans les lixiviats de trois site d'enfouissement aux É-U (Eggen *et al.*, 2012; Ramakrishnan *et al.*, 2015)

	Famille de polluants émergents
1	Alcools aliphatiques et esters
2	Aldéhydes et cétones
3	Acides aliphatiques et esters
4	acides carboxyliques aromatiques et éthers
5	Alcanes et cycloalcanes
6	Benzothiazole
7	Benzène et dérivé
8	Drogues leurs dérivés
9	Composés azotés
10	anti-inflammatoires
11	Pesticides
12	Acides phtaliques et esters
13	Acide phosphorique et dérivés
14	Composés phénoliques
15	Pharmaceutiques et produits de soin personnel
16	Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)
17	Produits sulfurés
18	Antibiotiques sulfamidés
19	Terpénoïdes

2.5. Bisphénol A (BPA)

2.5.1. Caractéristiques physico-chimiques

Le 4, 4'-dihydroxy-2, 2-diphenylpropane (CAS number 80-05-7) ou bisphénol A (BPA) est une molécule synthétique solide à température ambiante et de couleur blanche. Les caractéristiques physicochimiques sont résumées dans le tableau 2.7.

Tableau 2.7 Caractéristiques physicochimiques du BPA à 25 °C (National Center For Biotechnology Information, s.d.)

Formule chimique	C ₁₅ H ₁₆ O ₂
Poids moléculaire	228.28 [g/mol]
Point de fusion (MP)	150-157 °C
Point d'ébullition	360 °C à 101,3 kPa
Densité relative	1,1 – 1,2 kg/m ³ à 25 °C
Coefficient de partage octanol/eau (log Kow)	3,3 – 3,5
Solubilité	Dans l'eau W _S = 300 mg/L à 25 °C Soluble dans l'acide acétique Soluble dans une solution alcaline alcool, acétone; peu soluble dans le tétrachlorométhane
Pression de vapeur	5,3.10 ⁻⁹ kPa à 25 °C
Constante de Henry	10 ⁻¹¹ atm m ⁻³ /mol à 25 °C
pKa	9,6

En Europe, la production s'élève à près de 700 000 tonnes/an. Le BPA est utilisé surtout pour la production de polycarbonates (71%) et de résine époxy (25%) (European Commission, 2003). Le tableau 2.8 présente les différentes filières utilisant le BPA.

Tableau 2.8 Industries utilisant le BPA (European Commission, 2003)

Produit de base BPA	Quantité	Pourcentage %
Polycarbonates	486880	71,1
Résine époxy	171095	25
Phénoplastes (résine phénol-formaldéhyde)	8800	1,3
Résine polyester insaturée	3000	0,4
Revêtement pour canes de conserve	2460	0,4
Usage pour production du PVC	2250	0,3
Bisphénol A alkyloxyté	2020	0,3
Fabrication de papier thermique	1400	0,3
Fabrication de polyol et polyuréthane	950	0,1
Production de polyamides modifiés	950	0,1
Fabrication de pneus	110	<0,1
Fluide pour freins	45	<0,1
Autres	5900	<0,1
Total	685000	

2.5.2. Origines et présence du BPA dans l'environnement

L'industrie de production de BPA serait la première source d'introduction de ce dernier dans l'environnement ainsi que les différentes filières utilisant ce monomère, notamment la fabrication de polycarbonates et de la résine époxy (European Commission, 2003). Les stations de traitements des eaux usées et les lixiviats des sites d'enfouissement seraient également une source importante d'introduction du BPA dans l'environnement (Kang *et al.*, 2007). Le BPA a été détecté à haute concentration au niveau des eaux usées industrielles issues de l'industrie de pâtes et papiers, de recyclage de papier, d'imprimerie et d'emballage.

Selon les estimations de l'EPA et de l'U-E dans les différentes matrices environnementales (eau, air et sédiment), le BPA (voir le tableau 2.9) semble être plus présent dans les eaux de surface que dans l'air, mais très faiblement dans les sédiments (Cousins *et al.*, 2002).

Tableau 2.9 Rejets (kg/an) de BPA dans différentes matrices selon les É-U et l'U-E (Cousins *et al.*, 2002)

Matrice	A	B	C	D
Air	85 300 (85%)	3200 (18%)	2140 (2,2%)	2140 (10%)
Affluent eaux usées	11 100	11 100	154 200	18 900
Effluent eaux usées	1 100	1 100	15 420	1 890
Rejet direct en eau de surface	13 500	13 500	77 800	17 000
Total matrice eau	14 600 (15%)	14 600 (82%)	93 220 (98%)	18 890 (90%)
Sol	0	0	0	0
Total	99 900	17 800	95 360	20 930
A : estimation de l'EPA (<i>Toxics Release Inventory program</i>) utilisant des valeurs estimées plutôt que mesurées. B : meilleure estimation de l'EPA utilisant les données de l'Union Européenne (U-E) C : données de l'U-E basées sur l'analyse de risque élevé D : meilleure estimation de l'U-E				

Au niveau des lixiviats des sites d'enfouissement, le BPA a été détecté dans la plupart des cas. Sa fréquence de détection est de 95% lors d'une étude menée au É-U portant sur 19 sites d'enfouissements dans différents États (Masoner *et al.*, 2014).

2.5.3. Effets sur la santé et sur l'environnement

Pour les effets du BPA sur la santé humaine, il n'y a pas de consensus non pas en raison d'un manque d'information, mais bien d'information pertinente (ex. tests épidémiologiques, relations de cause à effet, toxicité, etc) qui permettrait d'établir l'importance du problème du BPA (European Commission, 2010). Cette ambiguïté a poussé l'U-E à reconsidérer la classification du BPA sur la liste de polluants à revoir et réétudier (voir Annexe A).

Le BPA a une toxicité aiguë modérée avec une dose létale médiane DL_{50} pour les rats de l'ordre de 3250 mg/kg de poids corporel lors d'une administration par voie orale et de 841 mg/kg de poids corporel par voie intraveineuse (Michałowicz, 2014).

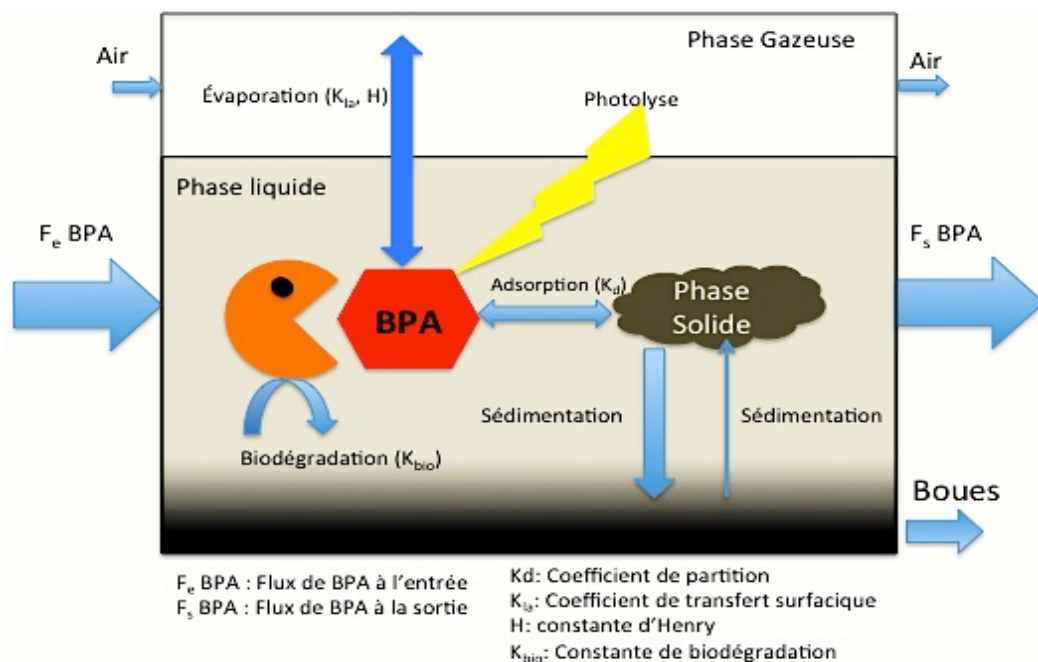
L'effet perturbateur sur le système endocrinien par le BPA a été rapporté par plusieurs publications (Flint *et al.*, 2012; Vandenberg *et al.*, 2007). À très faible dose, le BPA arrive à induire des perturbations au niveau du système endocrinien en mimant l'hormone 17- β œstradiol (Iso *et al.*, 2006). De même, des tests menés sur des rats et des souris exposés au BPA montrent une régression de développement des organes reproductifs ainsi que la quantité de sperme produite par ces animaux (Richter *et al.*, 2007). Dans une étude plus récente sur les testicules fœtaux humains (obtenus par consentement des mères après avortement légal entre 6ème et 11ème semaines de gestation) exposés à faible dose de 10^{-8} mol/L (2,28 μ g/L) de BPA induit une réduction considérable de la testostérone (nécessaire pour l'évolution du système reproductif masculin) à partir du premier jour (N'Tumba-Byn *et al.*, 2012).

Le BPA pourrait aussi induire des effets cancérogènes. Un test mené sur des rats (0, 1000 et 2000 ppm) et des souris (0, 5000 et 10000 ppm), et ce pendant 103 semaines d'exposition, démontre la causalité du BPA dans le développement du cancer de la prostate, des seins et des mamelons. Les mêmes conclusions ont été rapportées par Soto *et al.* (2013) qui ont étudié l'altération au niveau des glandes mammaires ainsi que la formation de tumeurs au niveau des rats.

2.6. Modes d'élimination du BPA des lixiviats

Parlant d'élimination d'un polluant, il faut noter deux types. Un de ces types est l'élimination par transfert d'un polluant d'une matrice à une autre, c'est le cas notamment de volatilisation et d'adsorption. Ce sont principalement des réactions d'équilibre entre deux phases qui vont être régies par des constantes d'équilibre (Brezonik et Arnold, 2011). Le deuxième type est l'élimination par dégradation du polluant, c'est le cas de la biodégradation, la photolyse et l'oxydation chimique. Dans le deuxième cas, le polluant est transformé en d'autres substances dépendamment du degré de l'efficacité des mécanismes en question. On parle, ainsi, de dégradation totale, le cas où le polluant est minéralisé en formes minérales simples (CO_2 , H_2O). Une dégradation partielle conduit, quant à elle, vers d'autres molécules (métabolites), qui dans des cas peuvent être plus toxiques que la molécule mère (Mohapatra *et al.*, 2010).

Au niveau d'un traitement biologique par boues activées, l'élimination d'un contaminant peut inclure : l'hydrolyse, la volatilisation, la photolyse, la biodégradation microbienne et l'adsorption (Clouzot *et al.*, 2013; Pomiès *et al.*, 2013). En plus de ces mécanismes, la filtration membranaire qui constitue un procédé en elle-même peut aussi être une technique pour l'élimination de polluants tel que le BPA (Chen *et al.*, 2008; Gunnarsson *et al.*, 2009; Seyhi, 2012). La figure 2.3 illustre les différents modes d'élimination possibles dans un bassin de traitement de lixiviat.



Figure

2.3 Schéma des différentes voies de dégradation et d'élimination dans un système de traitement biologique de lixiviat adapté de Clouzot *et al.* (2013) et Pomiès *et al.* (2013).

2.6.1. Hydrolyse

En présence de l'eau ou d'ions hydroxydes OH^- , un composé organique de la forme générale $R-X$, dont R est le groupe carbonyle, est transformé en forme $R-OH$ (Liu et Liptak, 1997). Ce sont des réactions omniprésentes dans l'environnement et par conséquent une voie d'élimination probable dans une station de traitement de lixiviat.

Dû à l'absence de groupe hydrolysable le BPA n'est pas sujet à l'hydrolyse (Melcer et Klečka, 2011). L'hydrolyse de ce dernier a été observée entre 300 et 500 °C (Moeller, 2007). Par conséquent, ce mécanisme d'élimination est improbable au niveau d'une station de traitement de lixiviats et dans des conditions normales de température, pression et pH.

2.6.2. Volatilisation

C'est le transfert d'un contaminant (BPA) de la phase liquide vers l'atmosphère. Ce mécanisme peut prendre place notamment dans des étangs ou des bioréacteurs ouverts. La volatilisation est favorisée par l'aération ou l'agitation du milieu de traitement de boues. La volatilisation d'un

composé est fonction de sa constante de Henry exprimant le rapport de sa (composé) distribution entre la phase liquide et la phase gazeuse. Les composés les plus volatils ont une constante de Henry supérieure ou égale à 10^{-4} atm m³/mol (Namkung et Rittmann, 1987). La constante de Henry pour le BPA (10^{-11} atm m³/mol) suggère que le transfert de ce dernier de la phase liquide vers l'atmosphère ou la phase gazeuse est négligeable dans les conditions de température et pression normale (Khanal *et al.*, 2006; Mackay et Shiu, 1981).

2.6.3. Photolyse

La photolyse directe consiste en l'absorption de radiations solaire par un polluant, dont la longueur d'onde se situe entre 200 et 400 nm, provoquant son altération et sa transformation en d'autres composés chimiques (Brezonik et Arnold, 2011; Crittenden *et al.*, 2012). Selon les résultats reportés dans la littérature, le BPA serait peu réactif (15% de conversion) à une photolyse directe (Rivas *et al.*, 2009). D'autres études ont conclu que le BPA ne réagit pas en présence de rayonnement (Chen *et al.*, 2006; Mezcua *et al.*, 2006; Rosenfeldt et Linden, 2004).

2.6.4. Oxydation et oxydation avancée

Elles consistent en des réactions d'oxydo-réduction en présence d'un oxydant fort, conduisant à la transformation d'un composé chimique en produits moins complexe voire même une minéralisation en CO₂ et H₂O (Gültekin et Ince, 2007; Z.-H. Liu *et al.*, 2009). Ce mode de traitement est efficace pour des lixiviats ayant une grande capacité de dégradation des polluants récalcitrants (Wu *et al.*, 2004). Parmi les oxydants utilisés lors de procédés d'oxydation conventionnels on peut citer FeO_4^{2-} , O₃, $S_2O_4^{2-}$, H₂O₂, Cl₂ et ClO₂ (Jiang et Lloyd, 2002). En procédé d'oxydation avancée, on trouve tel UV/O₃, UV/H₂O₂ et UV/Fenton ont été reportés afin d'améliorer le rendement d'un tel mécanisme (Liu *et al.*, 2009).

L'oxydation du BPA par l'ozone conduit à la formation de catéchol, l'orthoquinone et l'acide muconique et dérivés, benzoquinone et le 2-(4-hydroxyphenyl)-propane-2-ol (Deborde *et al.*, 2008). Le taux minéralisation du BPA reporté est remarquable et est de l'ordre de 99% (Alum *et al.*, 2004), 90% (Dudziak et Burdzik, 2014). Zhang *et al.* (2008) ont rapporté la

décomposition de perturbateurs endocriniens E2, E3 et BPA lors d'un traitement des eaux usées urbaines dont les concentrations étaient entre 315 et 1018 ng/L à moins de 10 ng/L.

Le traitement par le chlore notamment par l'hypochlorite de sodium (NaClO) est une pratique utilisée dans le traitement des eaux potables aussi bien pour les eaux usées pour son faible coût ainsi que son efficacité (Hu *et al.*, 2002). Le traitement par chloration (Chlorure de sodium à 10,24 mg/L) d'une eau contenant du BPA (1 mg/L) a été rapporté avec succès et le taux d'élimination était de 100 % après 5 min (Yamamoto et Yasuhara, 2002). Toutefois, les dérivés chlorés du BPA, entre autre, le trichlorophénol et le tétrachlorobisphénol ont été repérés du colostrum de 19 femme sur 21 pointant du doigt le BPA présent dans l'eau potable traitée par chloration (Migeot *et al.*, 2013).

La combinaison de différents procédés d'oxydation avancée notamment UV/ H_2O_2 s'est révélée plus efficace par rapport au traitement par ozone ou chloration. Le taux rapporté est de 90% (Chen *et al.*, 2006; Rosenfeldt et Linden, 2004), 99% (Chen *et al.*, 2006). Dans un essai conduit par Javier Rivas et al (2008), l'ajout du TiO_2 conduit à une minéralisation du BPA dans l'eau et en présence de rayons UV de l'ordre de 80% alors qu'elle était seulement de 15% avec des UV seulement. Le traitement par UV combiné avec de l'ozone résulte en un taux de minéralisation supérieur à 90% (Dudziak et Burdzik, 2014).

2.6.5. Biodégradation

Au niveau de la filière de traitement biologique des eaux polluées, les procédés sont divisés en traitement par culture libre ou en suspension (Tchobanoglous *et al.*, 2003). L'intérêt pour le recours à des traitements biologiques réside dans le fait qu'en plus de leurs disponibilités dans l'environnement que ça soit dans les eaux ou dans le sol, la majorité des micro-organismes ont une capacité d'assimiler différents polluants dans leurs métabolismes (Ike *et al.*, 2000).

Les performances d'un traitement biologique des eaux usées contenant du BPA varient non seulement selon le type de procédé mis en place d'une station à l'autre mais aussi d'une station à l'autre, mettant en place le même type de procédé (tableau 2.10). Le taux d'élimination moyen, selon le même tableau varie de 0% au Pays-Bas (Vethaak *et al.*, 2005) à

plus de 99% en Australie (Tan *et al.*, 2007), en Autriche (Clara *et al.*, 2005) et au Canada (Lee and Peart 2000).

Au Canada, une étude menée sur 33 stations de traitement des eaux usées municipales, de différentes provinces, utilisant uniquement un traitement primaire et secondaire montre une variabilité de taux d'élimination avec un minimum de 1%, maximum de 99% et une moyenne de 68% (Lee et Peart, 2000).

De même, un suivi sur 7 stations de traitement des eaux usées provenant de 5 différents États aux É-U, montre un taux d'élimination moyen de BPA de 90% (Drewes *et al.*, 2005). Les mêmes auteurs ont démontré que le taux de rétention hydraulique joue un rôle décisif dans le taux d'élimination final du BPA. Plus le temps de rétention augmente meilleure est l'efficacité d'élimination.

L'étude menée en Suède par Gunnarsson *et al.* (2009), comparant différents procédés d'élimination du BPA des eaux usées, montre que le taux d'enlèvement de ce dernier par procédé de boues activées n'est que de 57%. Alors que le meilleur rendement obtenu (100%) correspond aux procédés couplés lits de sable et ozonation ainsi que par biomembrane (Gunnarsson *et al.*, 2009).

Tableau 2.10 Élimination du BPA dans différentes stations de traitement des eaux usées urbaines (Melcer et Klečka, 2011)

Localisation	Type de procédé	Affluent (µg/L) (médiane)	Effluent (µg/L) (médiane)	Taux d'élimination (%)	Référence
Allemagne (Steinhaule)	BA avec EBN	0,5 – 3	0,16 – 0,26	70 -91	(Körner et al. 2000)
Allemagne (Frankfurt)	BA avec EBN	<0,02 – 12,2 (4,45)	<0,02 – 7,6 (<0,02)	73 – 93	(Höhne and Püttmann 2008)
Australie	BA en majorité	ND à 2,85	0,012 – 0,087	38 - >99 (90)	(Tan et al. 2007)
Australie	BA, étangs, fossé d'oxydation	0,073 – 0,3	0,012 -0,15 (0,054)	20 – 96	(Ying et al. 2008)
Autriche	BA avec EBN	10 – 37 (21)	ND à 2,5(1,5)	89 – 95	(Fürhacker 2003; Fürhacker et al. 2000)
Autriche	4 BA, BRM	0,72 – 2,4	0,02 – 1,53	10 -99	(Clara et al. 2005)
Canada	BA	0,21 – 2,4 (1,28)	0,02 -0,45 (0,18)	>90	(Lee et al. 2005)
Canada	BA, ÉA, RBS	0,08 – 5 (0,33)	0,01 – 1,1 (0,14)	<1 – 99 (68)	(Lee and Peart 2000)
Canada (Toronto)	BA	0,16 – 28,1 (0,75)	0,01 – 17,3 (0,13)	55 – 99 (83)	(Lee et al. 2004)
Chine	BA	0,33 – 0,47 (0,42)	0,029 – 0,057 (0,04)	87,6 – 92 (90,6)	(Jin et al. 2008)
Danemark (Avedoere)	BA avec EBN	1,7	0,28	85	(Jacobsen et al. 2004)
ÉU	BA avec EBN, 2 BRM	0,28 – 3,6	0,006 – 0,05	90 – 98	(Drewes et al. 2005)
Grèce	BA avec EBN	<0,14 – 2,14 (0,68)	<0,14 – 1,1 (0,07)	87	(Stasinakis et al. 2008)
Italie (Rome)	BA	0,33 – 0,34	0,013 – 0,036	90	(Laganà et al. 2004)
Japon	BA	0,04 – 9,6	0,01 – 0,51	85 - 96	(Kato et al. 2001)
Japon (Lac Biwa)	BA avec EBN	1,14	0,04	96,5	(Matsui et al. 2000)
Japon (Tokyo)	BA	0,19 – 0,45 (0,36)	0,01 – 0,14 (0,02)	91,9 – 92,9	(Nakada et al. 2004)
Pays-Bas	Non spécifié	0,25 – 5,62 (1,41)	ND – 4,1 (0,12)	0 – 96 (91)	(Vethaak et al. 2005)
Suède (Stockholm)	BA BA+Lit de sable Lit de sable+MBBR Lit de sable+O3 BRM	1,8	ND	57 77 98 100 100	(Gunnarsson <i>et al.</i> , 2009)

BA : boues activées; EBN : Élimination biologique des nutriments; BRM : Bioréacteur membranaire; ÉA : Étang aéré; MBBR : Réacteur biologique à média en suspension; RBS : Réacteur biologique séquentiel.

Plusieurs souches bactériennes ont été identifiées et sont capables de biodégrader le BPA (Ike *et al.*, 2000; Kang et Kondo, 2002; Kang *et al.*, 2004; Lobos *et al.*, 1992; Sakai *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2007). Le tableau 2.11 résume quelques souches bactériennes rapportées dans la littérature ainsi que leurs taux d'assimilation du BPA respectif. Spivack *et al.*, (1994) ont conduit des essais pour la biodégradation du BPA à partir de bactéries gram négatif isolées à partir des boues enrichies d'une station de traitements des eaux usées. Par ailleurs, en condition d'anoxie, le BPA serait peu dégradé par les bactéries, moins de 10% d'élimination a été observée par Kang et Kondo (2002), alors que Ronen et Abeliovich (2000) ont conclu que le BPA n'est pas dégradé en condition anaérobie même après 3 mois.

Tableau 2.11 Liste de quelques bactéries dégradant le BPA

Micro-organisme	Conditions expérimentales et taux de dégradation	Référence
<i>Pseudomonas sp</i> <i>Pseudomonas putida strain</i>	Taux de 90% pour les deux souches	(Kang et Kondo, 2002)
<i>Streptomyces sp.</i> Isolée des eaux de rivière	1 mg/L de BPA pendant 10 jours à 30 °C. le taux est > à 90%	(Kang <i>et al.</i> , 2004)
<i>Bacillus pumilus</i>	100% d'élimination de BPA par les souches BP-2CK, BP-21DK et BP-22Dk à une concentration initiale de BPA de 25, 25 et 50 ppm respectivement.	(Yamanaka <i>et al.</i> , 2007)
<i>Sphingomonas sp.</i> Souche MV1	100% d'élimination de 10 g/L de BPA pendant 4 jours à 30 °C et pH 6,5 à 7	(Lobos <i>et al.</i> , 1992)
<i>Sphingomonas sp.</i> souche BP-7 et <i>Sphingomonas yanoikuyae</i> BP-11R	100% d'élimination de BPA à concentration initiale de 300 mg/L en présence de charbon actif	(Yamanaka <i>et al.</i> , 2008)
<i>Achromobacter xylosoxidans</i> souche B-16	100% d'élimination de 5 mg/L de BPA à pH 8 à 9	(Zhang <i>et al.</i> , 2007)

Ce sont des bactéries gram-négative qui présentent le plus d'habilité ~~de~~ à biodégrader le BPA. Deux voies majeures pour cette biodégradation (figure 2.4) ont été proposées par Spivack *et al.* (1994). La première voie (>80%), par oxydation du groupement méthyle, conduit à la formation de l'acide 4-hydroxybenzoïque et le 4-hydroxy acétophénone qui sont directement minéralisés en CO₂. La deuxième voie de métabolisme du BPA, par hydroxylation, conduit à la formation du 2,2-bis (4-hydroxyphénényle)-2propanol qui se transforme lentement en alcool 2-hydroxy-1-(4-hydroxyphényle). D'autre part, suite à un bilan de masse réalisé sur la biodégradation du BPA par l'analyse du carbone total, il a été démontré que 60% du BPA est

minéralisé en CO₂, 20% est associé à la structure bactérienne et 20% est transformé en substances organiques solubles (Lobos *et al.*, 1992).

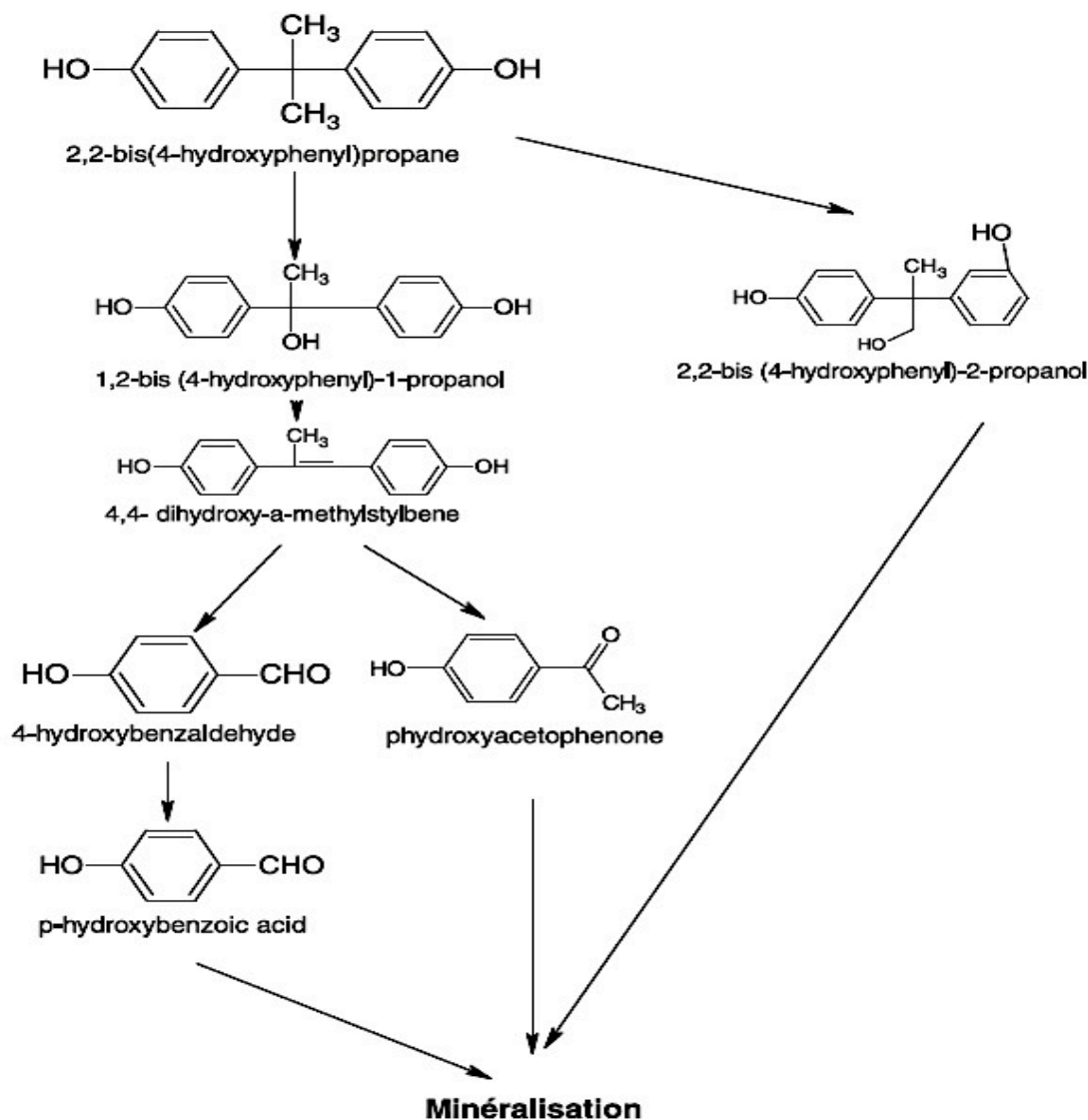


Figure 2.4 Voie possible de dégradation du Bisphénol A par *Sphingomonas* sp. souche AO1 (Spivack *et al.*, 1994; Gassara *et al.*, 2013)

De même, le BPA peut être biodégradé par des champignons. En effet, l'intérêt à l'usage de champignons et leurs enzymes s'est accru dans les dernières décennies pour plusieurs raisons. En effet, en plus de leur faible exigence en matière de nutriments (Reddy, 1995), la majorité des champignons, comparativement aux bactéries, peuvent tolérer des concentrations élevées en contaminants (Gadd et Society, 2001).

Plusieurs souches fongiques ont été identifiées et isolées au laboratoire ayant la capacité de biodégrader le BPA (tableau 2.12). Cette capacité est due aux différents enzymes lignolytiques principalement comme la laccase (Lac), manganèse peroxydase (MnP) et la lignine peroxydase (LiP) qui sont produites par des champignons de pourriture blanche de bois du genre basidiomycètes (Cabana *et al.*, 2007; Fukuda *et al.*, 2001; Hirano *et al.*, 2000). Dans une étude publiée par Cajthaml *et al.* (2009), 6 champignons lignolitiques sur 8 ont été capables d'éliminer complètement le BPA, pour une concentration initiale de 10 mg/L, après 14 jours d'incubation.

Tableau 2.12 Liste de quelques champignons dégradant le BPA

Micro-organismes	Conditions expérimentales et taux de dégradation	Référence
Plusieurs souches de pourritures blanche de bois <i>Irpex lacteus</i> , <i>Trametes versicolor</i> , <i>Ganoderma lucidum</i> , <i>Polyporellus brumalis</i> , <i>Pleurotus eryngii</i> , <i>Schizophyllum commune</i> et 2 variantes modifiées de <i>Trametes versicolor</i> (souche MrP1 et MrP13)	Concentration initiale 50 mg/L de BPA pendant 12 h taux de 99,4% pour <i>I. lacteus</i> pendant 3 h et 100% pendant 12 h, <i>T. versicolor</i> 98,2%; <i>T. versicolor</i> MrP1 76% <i>T. versicolor</i> MrP13 27,5% <i>G. lucidum</i> 7,4% <i>P. brumalis</i> 2,5% <i>P. eryngii</i> 2,9% <i>Schizophyllum commune</i> 0%	(Shin <i>et al.</i> , 2007)

L'utilisation d'enzymes extraites de ces champignons pour la dégradation du BPA a été testée avec succès. L'usage de la MnP et la Lac pendant 12 h a permis l'élimination totale du BPA à une concentration initiale de 0,22 mM (Tsutsumi *et al.*, 2001). De même, la laccase arrive à dégrader entièrement le BPA selon les résultats ont rapportés par Cabana *et al.* (2007). Les tests ont été effectués sur un mélange de plusieurs micropolluants (nonylphénols, triclosan et BPA) à une concentration initiale de 5 mg/L, après un temps de contact de 4 h à pH 5. Typiquement ces concentrations sont trop élevées pour être représentatives de ce qui se passe dans les usines de traitement des eaux usées mais pas nécessairement pour le traitement des lixiviats.

2.6.6. Adsorption

L'adsorption consiste au transfert d'un polluant de la phase aqueuse ou gazeuse (l'adsorbat) vers une phase solide (l'adsorbant). Dépendamment de la nature des forces à la surface du solide, il existe deux types d'adsorptions, physique ou chimique. Les forces impliquées lors de l'adsorption chimique, mettant en jeu le transfert et le partage d'électrons pour la formation de liaisons chimiques (Ruthven, 2008). L'adsorption physique, quant-à-elle, est plus faible et est généralement réversible à l'inverse de l'adsorption chimique qui est irréversible. Elle consiste en des forces de dispersion-répulsion (force de *van der Waals*) auxquelles peuvent être ajoutées des forces électrostatiques (Ruthven, 2008).

Au niveau d'un traitement d'eaux polluées comme le lixiviat, les paramètres influençant l'adsorption d'un polluant organique sur un solide (comme les biomasses ou biosolides) sont : la solubilité et le coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}) (Langford et Lester, 2002).

La solubilité du BPA dans l'eau de 100 à 300 mg/L et son coefficient de partage ($\text{Log } K_{ow} = 3,4$) suggèrent que le BPA peut s'adsorber notamment sur des biosolides et des sédiments au niveau des filières de traitement biologique des eaux.

Les meilleures performances d'adsorption du BPA ont été obtenues par des nanotubes de carbone avec une capacité d'adsorption de 455 mg/g (Pan *et al.*, 2008). Liu *et al.*, (2009a) ont utilisé du charbon, une forme commercialisée W2O, après modification avec l'acide nitrique et ont rapporté une capacité d'adsorption de près de 382 mg/g. Un essai sur des zéolites synthétisées (ZFA) à partir de cendres volantes de charbon modifiées par l'hexadécyl triméthylammonium, démontre une capacité d'adsorption du BPA de 56,8 mg/g à pH de 9,6 et à température de 25 °C (Dong *et al.*, 2010). C'est les mêmes performances obtenues par du charbon actif poreux préparé à 1000 °C caractérisé par une faible surface polarisée dont le taux d'adsorption était de près de 45 mg/g (Asada *et al.*, 2004). Dans la même étude, les auteurs ont démontré que la présence d'ions améliore considérablement la capacité d'adsorption du charbon vis-à-vis du BPA (G. Liu *et al.*, 2009). Par contraste, les matériaux ayant démontré une faible capacité d'adsorption du BPA sont : copeaux de bois de Sugi avec une capacité de 28 mg/g (Nakanishi *et al.*, 2002), 3,67 mg/g pour le composite d'hydroxyde de

fer/chrome (Namasivayam et Sumithra, 2007) et l'andésite avec une capacité de 0,53 mg/g (Tsai *et al.*, 2006).

En plus de certains micro-organismes (bactéries, protozoaires et de certains nématodes et rotifères) les floccs des boues activées contiennent un complexe de polysaccharides, de protéines d'acide humique (Steiner *et al.*, 1976). Ce complexe a la capacité, en plus de l'action de biodégradation des micro-organismes, d'adsorber des polluants qui vont être soustraits de la matrice à traiter. La présence du BPA au niveau des biosolides issus des différentes stations de traitement des eaux polluées démontre bien ceci (tableau 2.13).

Tableau 2.13 Concentration de BPA dans différentes boues issues de traitement biologique des eaux usées

Type de boues	Intervalle de concentration (µg/kg matière sèche)	Référence
Boues des eaux usées	< 10 – 120	(Bolz <i>et al.</i> , 2001)
Boues des eaux usées	620	(Gatidou <i>et al.</i> , 2007)
Boues des eaux usées	1550	(Maurício <i>et al.</i> , 2006)
Boues des eaux usées	277	(Mohapatra <i>et al.</i> , 2011)
Boues des eaux usées	105 – 1690	
Boues des eaux usées	33 – 36700	(Lee et Peart, 2000)
Boues brutes	200 – 8730	(Lee et Peart, 2000)
Boues assimilées	33 – 36700	(Lee et Peart, 2000)
Boues assimilées	1090 – 144000	(Kinney <i>et al.</i> , 2006)
Boues des égouts	< 130	(Petrović et Barceló, 2000)
Boues des égouts	70 – 770	(Bolz <i>et al.</i> , 2001)
Boues activées liqueur mixte (non décantées)	4 – 1363	(Fromme <i>et al.</i> , 2002)
Boues activées liqueur mixte (non décantées)	15000 – 325000	(Meesters et Schröder, 2002)
Boues activées liqueur mixte (non décantées)	7 – 74,4	(Chu <i>et al.</i> , 2005)

L'élimination du BPA dans un traitement biologique avec boues activées se fait par biodégradation aussi bien que par adsorption. Les auteurs d'une campagne réalisée au Canada au niveau des stations de traitement des eaux usées (Lee et Peart, 2000) suggèrent que l'élimination du BPA se fait principalement par adsorption plutôt que par biodégradation. En contrepartie, une des rares publications sur le bilan de masse d'une station de traitement des eaux usées portant sur l'élimination du BPA suggère que $15 \pm 4\%$ de BPA serait éliminé par adsorption (Stasinakis *et al.*, 2008). La disparité de ces conclusions serait due probablement

aux conditions environnementales favorisant l'action biologique des bactéries ou encore à la composition des biosolides.

La présence du BPA dans les boues est non contestable. D'autre part, la gestion de ces boues consiste soit à leur réutilisation comme matériau de recouvrement au niveau des sites d'enfouissement, leur incinération ou encore leur utilisation comme fertilisant pour l'amendement des terrains agricoles ou sylvicoles. Cette dernière est bien courante mais elle peut avoir des répercussions négatives sur l'environnement suite à la désorption du BPA puisque ce dernier est lié à la boue par des forces faibles de type *van der Waals*. Compte tenu du risque que peuvent engendrer suite à la probabilité de contenir divers contaminants chimiques, l'amendement des terrains agricoles par ces boues est bien contrôlée au niveau du Canada (CCME, 2012), au Québec (MDDELCC, 2012) , en Europe (Européenne Commission, 1986) et aux É-U (EPA, 1995). Une étude sur l'usage des biosolides en agriculture, provenant des stations d'épuration des eaux usées, suggère que le BPA ne présente pas de risque de toxicité que ce soit pour les invertébrés, les plantes et les prédateurs en haut de la chaîne alimentaire (Commission Européenne, 2008a). Les mêmes conclusions ont été rapportées par Kinney *et al.* (2012) lors d'une étude sur la toxicité pouvant avoir lieu suite à l'amendement de terre agricole avec des biosolides. L'étude démontre qu'après de 2 semaines d'application de 3% de biosolides, la concentration du BPA, dont la concentration initiale était de 533 ng/g de matière sèche, est sous la limite de détection que ce soit dans le sol ou bien dans les biosolides. De même, la toxicité étudiée sur les vers de terre du genre *Lumbricina*, ne démontre aucune bioaccumulation et par la suite aucune toxicité par rapport au BPA, par contre la même dose de biosolides était létale si l'on considère les autres polluants émergents (Kinney *et al.*, 2012).

2.6.7. Conclusion

L'analyse des différents mécanismes d'élimination, vu dans les sous-sections précédentes, suggère que le BPA, dans une station de traitement de lixiviat, serait éliminé principalement par adsorption et biodégradation. D'autres études suggèrent que l'adsorption sur les biosolides serait un mécanisme non négligeable pour l'élimination du BPA. Par conséquent, la présente étude s'est limitée à l'adsorption du BPA sur les biosolides. Ces derniers demandent une

attention particulière puisque la pratique courante veut de les réutiliser comme recouvrement au niveau des sites d'enfouissement ou encore comme amendement de terrains agricoles. C'est ce dernier cas qui est le plus critique puisque des polluants contenus dans ces boues, notamment le BPA dans la présente étude, pourraient réintégrer les sols agricoles, et par la suite migrer vers les eaux souterraines ou encore être absorbés par les plantes ce qui pourrait constituer un risque pour la santé humaine ou animale et pour son environnement.

Par ailleurs, le traitement de lixiviat se fait dans la plupart des cas dans les stations d'épuration des eaux urbaines après avoir subi un prétraitement préalable sur site. Les contraintes et les exigences en matière des rejets mettent de la pression sur ces stations qui doivent être de plus en plus performantes pour répondre à ces exigences. En Suède par exemple, et suite à un plan national pour le recyclage de 40% des biosolides en agriculture, il y a une tendance de déconnecter les eaux de lixiviat des stations de traitements des eaux urbaines afin de répondre aux exigences dudit plan en matière de concentrations en polluants émergents et avoir l'approbation de la réutilisation (Kalmykova *et al.*, 2014). Le défi serait, alors, de développer des procédés capables d'éliminer les différents polluants contenu dans les eaux complexe de lixiviat (Kalmykova *et al.*, 2014; Ocampo-Pérez *et al.*, 2012). L'atteinte d'un tel objectif passe, alors, par l'acquisition d'informations et d'essais sur l'élimination des différents polluants pour des fins de modélisation et de prise de décision.

3. ADSORPTION REMOVAL OF BISPHENOL A IN A BIOLOGICAL PLANT TREATING A MSW LANDFILL LEACHATE

3.1. Avant Propos

Auteur et affiliation :

El Hassni. A, Cabana. H, Leduc, R.

Abdessamad El Hassni : étudiant à la maîtrise en environnement, Université de Sherbrooke, Centre de formation en environnement et développement durable

Hubert Cabana : professeur, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie civil

Roland Leduc : professeur, Université de Sherbrooke, Faculté de génie, Département de génie civil

Date de soumission : 18 décembre 2015

Revue: Adsorption (*Journal of the International Adsorption Society*)

Titre en français : Élimination du bisphénol A par adsorption dans une station de traitement biologique de lixiviat d'un site d'enfouissement.

Résumé en français:

L'élimination du bisphénol A (BPA), dans une station de traitement biologique de lixiviat issus d'un site d'enfouissement technique, a été étudiée. En premier lieu, la concentration du BPA a été mesurée et est de $(5\,823 \pm 575 \text{ } \mu\text{g/L})$ à l'entrée de la station et de $256 \pm 9 \text{ } \mu\text{g/L}$ à la sortie avec un taux d'enlèvement de BPA de 95%. Au niveau des biosolides, la concentration du BPA été de $1,1 \pm 0,3 \text{ } \mu\text{g/g}$ de matière sèche. Des tests d'adsorption ont, par la suite, été

conduits sur des biosolides désactivés thermiquement afin d'éliminer toute activité biologique pouvant interférer avec l'adsorption. Il s'avère que le model d'adsorption de Freundlich décrit le mieux l'adsorption du BPA sur les biosolides avec un coefficient de corrélation de 0,989. La cinétique d'adsorption, quant-à-elle, suit une cinétique pseudo deuxième ordre avec une constante de vitesse de 0,0043 g/μg.min. Le modèle de diffusion du BPA est contrôlé par la diffusion intraparticulaire ainsi que la couche limite. Thermodynamiquement, la réaction d'adsorption du BPA est une réaction spontanée et exothermique mettant en jeux des forces faibles de type *van der Waals* et de forces électrostatiques.

Abstract

Removal of bisphenol A (BPA) in a biological plant treating leachate from a MSW landfill was investigated. Firstly BPA was quantified and it was found at high concentration at the influent ($5\,823 \pm 575$ μg/L) and effluent 256 ± 9 μg/L with removal efficiency of 95% from the aqueous phase. In the biosolids, BPA was 1.1 ± 0.3 μg/g dry weight biosolids. Adsorption tests were conducted on thermal deactivated biosolids using shacked flasks. Isotherms, kinetics, diffusion and thermodynamics models were applied to describe the adsorption of BPA onto biosolids. The Freundlich isotherm model describes well the experimental results with $R^2 = 0.989$. Adsorption capacity regarding Langmuir model was 375 μg/g biosolids. The kinetics of adsorption of BPA onto biosolids was a pseudo-second-order with a rate of 0.0043 g/μg.min and was controlled by both boundary layer and intraparticle diffusion. A thermodynamics study demonstrated that adsorption of BPA was spontaneous exothermic and involved weak interactions between BPA and biosolids.

Keywords: Bisphenol A, biosolids, adsorption, isotherm, MSW, Landfill.

3.2. Introduction

Landfill sites are one of the final destinations for unrecovered municipal solid wastes (MSW). Statistics show that world production of waste is about 1.3 billion tons per year with about 350 million tons of waste being landfilled. Particularly, in North America, 98% of MSW are landfilled (Hoornweg et Bhada-Tata, 2012). The subsequent decomposition and degradation of

these MSW under different conditions produce leachate containing substantial organic contaminants that may induce environmental and human health effects.

Products, such as polycarbonate-based plastics, epoxy resins, thermal paper and more, can easily be found in a landfill site. For example, plastic materials in landfills represent up to 22% in Germany (Hoornweg et Bhada-Tata, 2012), 17,7% in the USA (U.S. EPA, 2015), 9% in France (Hoornweg et Bhada-Tata, 2012) and 7% in the UK (Defra, 2009). In Quebec (Canada), 257 kg of waste per capita are buried in landfills on a yearly basis, of these 19 kg are plastic products and 24 kg are paper-based products which represent 16% of landfilled waste (Recyc-Québec, 2013, 2014).

Parts of these are BPA-based (BPA; 2,2-(4,4'-dihydroxydiphenyl) propane; CAS 80-05-7) products. BPA is an endocrine disrupter with the ability of mimicking and/or inhibiting endogenous hormones with induce a dysfunction of endocrine system and its regulation (Hoornweg et Bhada-Tata, 2012; Kalmykova *et al.*, 2013). Thereby, humans and wildlife can be exposed to BPA and its adverse effects. Previous studies reported a wide range of BPA concentrations in leachates from different landfill sites varying from less than 0.01 to 25 000 µg/L (Kalmykova *et al.*, 2013; Schwarzbauer *et al.*, 2002). It has been shown that BPA can leach during waste degradation processes, either by hydrolysis or migration, from the previous products into leachates. For instance, PVC (polyvinyl chloride) had 12.1 µg·g⁻¹ content of BPA with a leachability of 34.7% in distilled water (Xu *et al.*, 2011).

In activated sludge process, micropollutants such as endocrine disrupters are removed by biodegradation and adsorption (Andersen *et al.*, 2005; Hashimoto et Murakami, 2009; Langford et Lester, 2002; Schaar *et al.*, 2010; Stasinakis *et al.*, 2010). In a study conducted by (Urase et Kikuta, 2005) on adsorption and biodegradation of pharmaceuticals and estrogens, they found that about 40% of BPA was adsorbed. Hence adsorption is a process that should be considered and well studied. Furthermore, most of published works deal with adsorption of BPA on activated sludge of wastewater and few of them were conducted on biosolids from leachate treatment plant.

One aim of this project was to investigate the occurrence of BPA in a working leachate treatment plant. As stated before, adsorption is an important removal mechanism that occurs in

biological reactors, hence the second objective was to understand the adsorption mechanisms of BPA onto biosolids in an activated sludge sequencing batch reactor (SBR), which is the main unit process in the studied leachate treatment plant.

3.3. Materials and methods

The MSW landfill is located in Quebec, Canada. It is operated since the 1980s with a treatment capacity of 600 000 tons of waste and generates about 165 000 m³ of leachate per year, which is pretreated on site. The leachate treatment plant is composed of a facultative pond for flow regulation, an SBR activated sludge process and finally a sedimentation basin (Figure 3.1). Treated leachates are rejected into the city sewerage collection system for final treatment while biosolids from the SBR are reused, on site, as recovery material for landfilling.

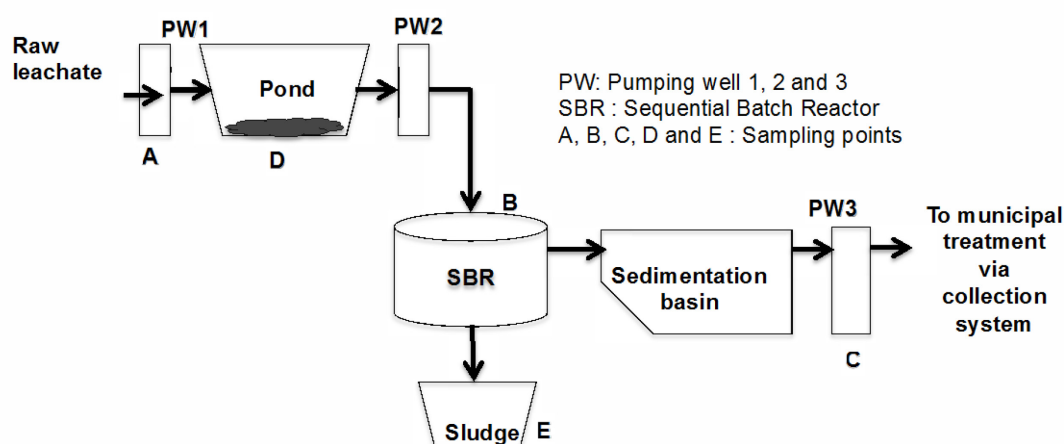


Figure 3.1 Schematic of the leachate treatment plant and position of the sampling points

3.3.1. Chemicals

Methyl tert-butyl ether, methanol, dichloromethane, acetone, acetonitrile and ultrapure water were HPLC grade and purchased from Fisher Scientific (Ottawa, Ontario, Canada). BPA standard (purity grade 99+) and ammonium hydroxide 28% were obtained from Sigma-Aldrich (Oakville, Ontario, Canada). BPA-d16 (purity grade 98%) was provided by Cambridge Isotope Laboratories Inc (Tewksbury, MA, USA).

BPA standard stock solution (100 mg/L) was first prepared in methanol and stored at 4 ± 1 °C. A subsequent standard working solution of BPA was obtained by diluting stock solution in ultrapure water provided by Fisher Scientific (Ottawa, Ontario, Canada).

3.3.2. Sampling and sample preparation

Samples were collected in 1 L pre-cleaned amber glass bottles with Teflon caps. All glassware was previously cleaned 3 times with acetone and dried in oven at 200 °C for 1 h. After sampling, samples were stored at 4 ± 1 °C.

Leachate analyses were performed within one week of sampling and sludge samples were kept no longer than one month. Sampling points were: raw leachate (A) from pumping well 1 (PW1), SBR influent from pumping well 2 (B), pretreated leachate from pumping well 3 (C), sediments from pond (D) and sludge from the SBR (E) (see Figure 3.1). Three (3) sampling campaigns were conducted between May and July 2013.

Leachate samples were first filtered through a 1,5 µm glass microfiber filter (Whatman 934-AH) in order to eliminate suspended particles. The filtrate was then subject to a Solid Phase Extraction (SPE) for clean-up (elimination of colloidal material and associated BPA) and concentration using OASIS HLB 30 mg cartridges (Waters, Mississauga, Ontario, Canada). Preconditioning and elution procedures used were described elsewhere (ASTM, 2009; Dorival-García *et al.*, 2012; Mohapatra *et al.*, 2011) and are summarized in Table 3.1. The solvent dispense flow rate was 1 mL/min and the elution was achieved by gravity. Eluted samples were evaporated using a gentle stream of nitrogen and redissolved in 1 mL of methanol prior to analysis.

Table 3.1 Solid phase extraction method used

Step	Solvent	Volume (mL)
Conditioning	Methyl tert-butyl ether	1
	Methanol	2 x 1
	Ultrapure water	1
Loading	Filtered Sample	2
Washing	Methanol solution 1/10 (v/v)	1
Elution	Methanol/Dichloromethanol 3/1 (v/v)	2 x 1

The collected biosolids and sediments were first frozen for 24 h prior to freeze-drying (VirTis BenchTop Pro Freeze Dryer, SP Scientific, NY, USA) at -85 °C and 20 mT. Lyophilized sediment and biosolids were then grinded (A 11 basic, IKA, Cole-Parmer, Montreal, Canada) in order to obtain samples with homogenized particle size.

Microwave-assisted extraction method (MARS 6, CEM Corporation, NC, USA) was used to extract BPA from solids samples. One gram of prepared sample was transferred to a glass tube with 20 mL of acetonitrile. The extraction was carried out at 110 ± 1 °C for a cycle of 20 min (Dorival-García *et al.*, 2012; Mohapatra *et al.*, 2011). The extract was then filtered through a 1,5 µm glass microfiber filter (Whatman 934-AH) before clean up by SPE procedure as shown in Figure 3.2.

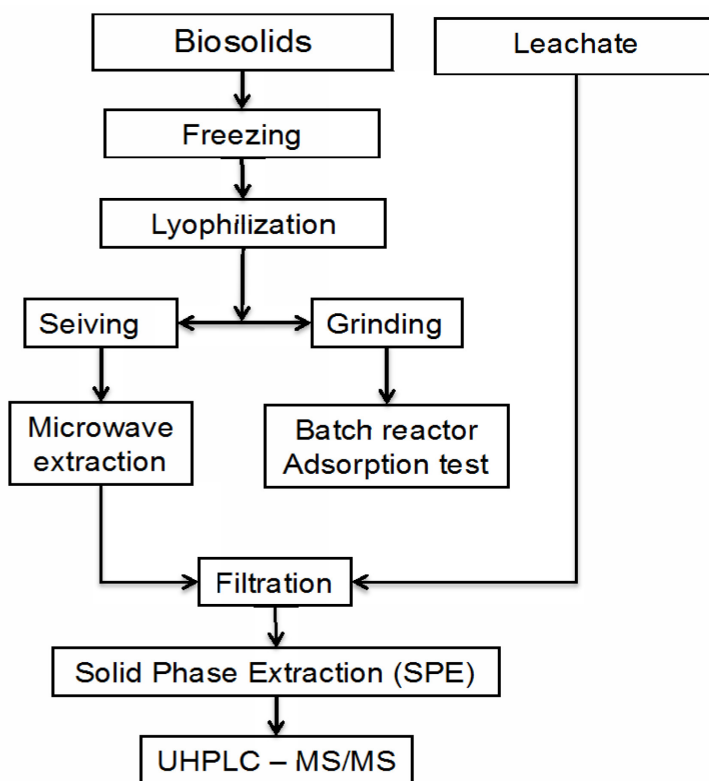


Figure 3.2 Sample preparation method and analytical procedure.

3.3.3. Analytical methods

Prior to analysis, vials were filed with 1 mL of sample and 50 µL of labelled BPA-d₁₆ (200 ng/mL) was used as internal standard. Concentrations of BPA were measured using a UHPLC-

MS/MS system (Xevo TQ MS, Waters Corporation, Milford, MA). The sample volume injected was 5 μ L.

An Acquity UHPLC BEH Shield RP18 column (1,7 μ m, 2,1 x 50 mm) (Waters Corporation, Milford, MA) was used. The solvent flow rate was set to 0.40 mL/min and the column temperature was kept at 40 °C. The mobile phase was 0.01% water/NH₄OH (A) and 100% acetonitrile (pesticide grade) (B). Elution gradient started with 20% of eluent B, increasing to 90% in 5 min and holding for 2 min then 20% for 3 min.

The mass spectrometry analysis was performed using a negative electrospray ionization (ESI-) source. Parameters were: capillary voltage 2,45 kV; desolvation gas (nitrogen), 500 L/h; cone gas (nitrogen), 30 L/h; desolvation temperature 450 °C and collision gas flow (nitrogen), 0,23 mL/min. The concentration of BPA was determined by comparing the peak areas obtained with those of standard solutions of known concentrations.

All adsorption tests were conducted in triplicate and the uptake amounts of BPA, from liquid phase (supernatant) to biosolids, were calculated as follows:

$$q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{M \times 1000} \quad (3.1)$$

where q_e (μ g/g) is the amount of BPA adsorbed to biosolids at equilibrium, C_i (μ g/L) is the initial concentration of BPA in solution, C_e (μ g/L) is the concentration of BPA at equilibrium, M (g) is the mass of biosolids and V (mL) is the volume of the aqueous solution.

3.3.4. Batch adsorption tests

Adsorption tests of BPA on biosolids were conducted in batch reactor according to the OECD Test Guideline 106 (OECD, 2000). Tests were conducted in 125 mL conical flasks. In order to avoid biodegradation of BPA during the adsorption test, lyophilised biosolids were sterilized by autoclave at 120 °C for 30 min (Wang *et al.*, 2014; Zeng *et al.*, 2006; Zhao *et al.*, 2008).

As described in section 2.3, a first test was conducted to determine concentration of biosolids to use in subsequent adsorption tests. The working solution of BPA was 1 mg/L; to which varied quantities (0; 0,5; 1; 2 and 5 g) of biosolids were added. Flasks were shaken at 150 rpm

until equilibrium was reached. The remaining BPA was measured in the supernatant solution. The effects of concentration of biosolids on BPA adsorption capacity were then investigated.

For the batch adsorption tests, sterilized biosolids (0,5 g) were added to a set of 125 mL erlenmeyer flasks containing 100 mL BPA solution at different concentrations (0,2; 0,5; 1; 1,5; 2 and 5 mg/L). The flasks were then sealed with aluminum foil and shaken at 150 rpm for 4 hours. The pH of the solution was monitored and found ranging between 7 and 8. For temperature effect and thermodynamics of adsorption, tests were conducted at 20, 30 and 40 °C. After the equilibrium time was reached, withdrawal supernatant was first filtrated through a 1,5 µm glass microfiber filter (Whatman 934-AH) and then subjected to the SPE to remove colloidal particles. The residual free BPA concentration in the filtrate was measured by UHPLC/MS-MS.

To get insight on the distribution of BPA between the liquid and solid phases, data from equilibrium tests were analyzed by using Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich equilibrium models.

The Langmuir model is based on the assumption of homogeneous distribution sites and energy level. The model assumes also that the intramolecular forces decrease with distance (Langmuir, 1918). Thus, if a specific adsorption site is occupied, no further adsorption can take place meaning that adsorption is monolayer. Consequently, the adsorbent has a maximum adsorption capacity for a given adsorbate and a saturation value shall be reached. The linearized Langmuir model is as follows:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \left(\frac{1}{b q_m} \right) \frac{1}{C_e} \quad (3.2)$$

where q_e (µg/g) is the amount of BPA adsorbed per mass unit of dried biosolids, q_m (µg/g) is the maximum capacity of BPA adsorption per mass unit of dried biosolids when all sites are occupied, b (L µg⁻¹) is the Langmuir adsorption constant related to the free adsorption energy and C_e (µg/L) is the concentration of BPA in the liquid phase (leachate) at equilibrium. The Langmuir equilibrium constant of adsorption K_L (L g⁻¹) is the product of q_m and b .

The plot of $1/q_e$ versus $1/C_e$ should provide a straight line and q_m and b are obtained from the intercept and the slope, respectively, of the curve.

For the Langmuir model, Weber and Chakravorti (1974) proposed a dimensionless constant called equilibrium parameter or separation factor R_L and expressed as follows:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (3.3)$$

where b is as in Eq. (2) and C_0 is the initial concentration of BPA in liquid phase. Depending on the calculated values of R_L , which is related to the shape of the adsorption isotherm, adsorption is qualified as irreversible for $R_L=0$; favourable when $0<R_L<1$; linear if $R_L=1$ and unfavourable when $R_L>1$ (Hall *et al.*, 1966; Weber et Chakravorti, 1974).

The Freundlich isotherm is an empirical model based on the assumption of heterogeneous adsorption surfaces and different distribution energy level (Rogers et Sclar, 1931). It can be expressed as follows:

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3.4)$$

where k_f ($\mu\text{g/g}$) is the Freundlich coefficient related to the adsorption capacity while n (dimensionless) is a parameter describing the intensity of adsorption. A plot of $\ln q_e$ versus $\ln C_e$ should provide a straight line while k_f and n are obtained from the intercept and the slope of the line.

The Dubinin-Radushkevich isotherm is another empirical model generally applied in order to differentiate between physical and chemical adsorption. The model does not assume a homogeneous surface, neither a constant energy level of adsorption. The linearized model writes as follows (Misra, 1969):

$$\ln q_e = \ln q_m - K_r \varepsilon^2 \quad (3.5)$$

where q_e ($\mu\text{g/g}$) is the uptake quantity at equilibrium, q_m ($\mu\text{g/g}$) the maximum adsorption capacity, K_r ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$) is a parameter describing the adsorption energy and ε is the Polanyi potential which is defined as follows:

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (3.6)$$

where R is the universal gas constant ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) and T is the absolute temperature ($^\circ\text{K}$).

The Dubinin-Raduchkevich constant K_r allows estimating the free energy of adsorption (E_a) using the following equation 7 (Horsfall Jr. *et al.*, 2006).

$$E_a = \frac{1}{\sqrt{2K_r}} \quad (3.7)$$

3.3.5. Kinetics studies

Sorption kinetics of BPA describes the rate of its removal from leachate to the biosolids at the solid-liquid interface. Tests were conducted in 125 mL conical flask at room temperature (20 °C). A dry mass (0,5 g) of biosolids was added to a 100 mL of 1 mg/L of BPA solution. The solutions were then shaken at 150 rpm. Preliminary tests were conducted to estimate the adsorption equilibrium time. A second set of experiments was run and residual BPA was measured in the supernatant, at 15, 30, 45, 60, 90, 105 and 120 min. First flask was biosolid free and corresponding to 0 min. Experimental results were interpreted using pseudo-first and pseudo-second-order models.

The pseudo-first order kinetic model of Lagergren is based on the assumption that the rate of sorption is proportional to unfilled sites of the biosolids. It is expressed as (Ho et Mckay, 1998):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3.8)$$

where q_t ($\mu\text{g/g}$) is the amount of adsorbed BPA onto biosolids at time t , while the amount of BPA at equilibrium q_e ($\mu\text{g/g}$) is the average of adsorbed BPA amount after equilibrium. In order to obtain the pseudo-first-order parameters, a plot of $\ln(q_e - q_t)$ against time t was obtained and linear regression was applied.

The linear form of the pseudo-second-order is expressed by equation 9 (Ho et Mckay, 1998).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad (3.9)$$

where k_2 ($\text{g}/\mu\text{g} \cdot \text{min}$) is the rate constant of the pseudo-second-order which was determined by plotting the term t/q_t against t . The initial rate of adsorption h ($\text{g}/\mu\text{g} \cdot \text{min}$) can be estimated using equation 10 (Ho et Mckay, 1998).

$$h = k_2 q_e^2 \quad (3.10)$$

3.3.6. Diffusion model

Diffusion models are used to define whether film diffusion mechanism, intraparticle diffusion or mass transfer (Rouquerol et Rouquerol, 2014) controls the adsorption process kinetics. In order to define which of the previous mechanism is the rate-limiting step of adsorption, experimental data were evaluated using both the intraparticle diffusion and the Boyd models.

Intraparticle diffusion can be expressed as follows (Weber W. J. et Morris, 1963; Zhou *et al.*, 2013)

$$q_e = k_i t^{0.5} + I \quad (3.11)$$

where k_i ($\mu\text{g}/\text{g}/\text{min}^{1/2}$) is the constant rate of intraparticle diffusion, and I ($\mu\text{g}/\text{g}$) is the value of intercept describing the thickness of the boundary layer. The greater the value of I , the larger is the boundary layer (Kannan et Meenakshisundaram, 2002; McKay, 1983). According to Weber & Morris (1963), the plot of q_t versus $t^{0.5}$ is linear and term I equals to zero if the intraparticle diffusion model is the rate-limiting step (Weber W. J. et Morris, 1963).

The Boyd model (Boyd *et al.*, 1947) gives an insight on the limiting step for the adsorption of BPA. The model is represented as:

$$B_t = -0.4977 - \ln\left(1 - \frac{q_e}{C_e}\right) \quad (3.12)$$

in which B_t is the fractional achievement of the equilibrium. B_t is calculated for every single q_t and plotted against time.

3.3.7. Effect of temperature and thermodynamics

The thermodynamics for the adsorption of BPA onto biosolids and the effect of temperature were investigated with an initial concentration of BPA of 1 mg/L, which was added to 0.5 g of biosolids. Flasks were shaken at 150 rpm at 293, 303 and 313°K. Hence, the thermodynamics parameters were calculated using the following equations (Gao *et al.*, 2013; Huang *et al.*, 2011):

$$\Delta G = -RT \ln b \quad (3.13)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (3.14)$$

where ΔG (kJ mol^{-1}) is the Gibbs free energy, b is the dimensionless constant in the Langmuir model, ΔH (kJ mol^{-1}) is the enthalpy and ΔS ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) is the entropy. ΔG was first calculated for each value of b at a given temperature. ΔH and ΔS are obtained from the slope and the intercept of the plot of ΔG versus T .

3.4. Results and discussion

3.4.1. Leachate and biosolids characterisation

Preliminary analyses of leachate and biosolids show a high concentration of BPA. It was found that raw leachate has a concentration of BPA of $5\,823 \pm 575 \mu\text{g/L}$ and $256 \pm 9 \mu\text{g/L}$ for treated leachate. At the entrance of the SBR unit concentration of BPA was $4\,945 \pm 313 \mu\text{g/L}$. Previous published studies reported high concentrations of BPA in MSW landfill inflow leachate as well. Concentrations in landfills located in Japan and China ranged from $2\,923$ to $25\,000 \mu\text{g/L}$. (Kurata *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2006; Schwarzbauer *et al.*, 2002; Yamamoto *et al.*, 2001)

Concentration of BPA adsorbed onto the SBR biosolids was $1.1 \pm 0.6 \mu\text{g/g}$ of dry solids. This is higher than values reported for sludge from wastewater. Table 3.2 shows published concentrations of BPA in different matrices compared to the present study.

Partitioning of BPA between the liquid and solid phases will depend on the compound solubility. BPA is slightly soluble in water ranging from $120\text{-}300 \text{ mg/L}$ at $21,5^\circ\text{C}$ and $\text{pH}=7.00$ (Sabu et Visakh, s.d.) and the octanol-water partition coefficient $\text{Log } K_{ow} = 2,3 - 3,88$ (Sabu et Visakh, s.d.; Staples *et al.*, 1998), indicating for BPA a moderately hydrophobic character and suggesting that it will migrate from liquid to solid phase.

The leachate treatment plant shows an overall elimination of BPA of $95,6\%$ from the liquid phase, which could be considered as a very good achievement. As the main unit process of the treatment plant is the SBR, removal of BPA study was focused on the latter. Moreover, adsorption removal by activated sludge should be considered as an important mechanism (Shon

et al., 2006; Urase et Kikuta, 2005; Yu-qian *et al.*, 2010). Subsequently, the study was focused on the removal of BPA by adsorption onto biosolids.

Table 3.2 Concentrations of BPA in different matrices

Country	Sample	Concentration	References
Austria	Wastewater sludge	5.8 µg/L	(Fürhacker <i>et al.</i> , 2000)
Canada (Quebec)	Influent leachate	5 823 ± 575 µg/L	Present study
	Effluent leachate	256 ± 9 µg/L	
	Biosolids	1,1 ± 0.3 µg/g	
	Influent wastewater	1,68 µg/L	(Mohapatra <i>et al.</i> , 2011)
	Effluent wastewater	0,41 µg/L	
	Dewatered sludge	0,27 µg/g	
Canada (Ontario)	Sludge	0,45 µg/g	(Lee et Peart, 2000)
	Raw wastewater	0,16 – 28,1 µg/L	(Lee et Peart, 2000)
	Treated wastewater	0,01 – 17,3 µg/L	(Lee et Peart, 2000)
	Wastewater sludge	0,07 – 12,5 µg/g	(Lee et Peart, 2000)
China	Raw leachate	17 – 2923 µg/L	(Li <i>et al.</i> , 2006)
Germany	Raw leachate	13000 – 25000 µg/L	(Schwarzbauer <i>et al.</i> , 2002)
Greece	Influent wastewater	0,16 µg/L	(Gatidou <i>et al.</i> , 2007)
	Effluent wastewater	0,22 µg/L	
	Sewage sludge	0,62 µg/g	
Japan	Raw leachate	0,13 µg/L	(Behnisch <i>et al.</i> , 2001)
	Raw leachate	26 – 8400 µg/L	(Urase et Miyashita, 2003)
	Raw leachate	0,009 – 3600 µg/L	(Kurata <i>et al.</i> , 2008)
	Influent leachate	0,07 – 228 µg/L	(Asakura <i>et al.</i> , 2004)
	Effluent leachate	0,05 – 84,4 µg/L	
	Raw leachate	1,3 – 17200 µg/L	(Yamamoto <i>et al.</i> , 2001)
Portugal	Wastewater	0,15 µg/L	(Maurício <i>et al.</i> , 2006)
	sludge	1,55 µg/g	
Spain	Wastewater	2,06 µg/L	(Fernandez <i>et al.</i> , 2009)
Sweden	Wastewater	490 ng/L	(Larsson <i>et al.</i> , 1999)
Sweden	Raw leachate	<0,01–107 µg/L	(Kalmykova <i>et al.</i> , 2013)
Thailand	Raw leachate	0,51 mg/L	(Chen et Zhang, 2014)

3.4.2. Effect of biosolids concentration

The effect of biosolids concentration on adsorption of BPA was investigated at room temperature and pH $7,5 \pm 0,5$. Results are shown in Figure 3.3. The residual concentration of BPA decreased with an increase of biosolids quantity. The increase of biosolids dosage allows to increase the sorptive surface area and the availability of empty and active sorption sites (Chowdhury and Saha, 2010; Nasuha *et al.*, 2010). The uptake capacity of biosolids tends to equilibrium by increasing the sorbent dosage up to about 2 g biosolids.

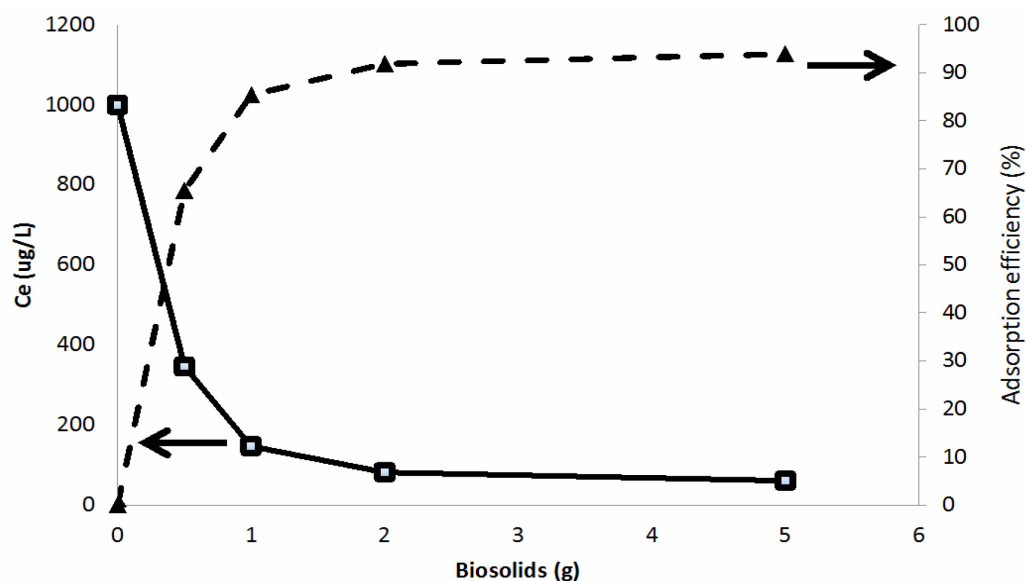


Figure 3.3 Effect of biosolids dosage on the adsorption of BPA ($T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7,5 \pm 0,5$)

3.4.3. Equilibrium Study

Adsorption isotherms provide information about the behaviour of BPA adsorption onto biosolids, mainly its distribution between liquid and solid phase, and the adsorption capacity of the adsorbate at constant temperature. Thus, equilibrium studies at different concentrations of BPA and temperatures were conducted and results are shown in Figure 3.4. At lower concentration, adsorption of BPA increases rapidly and tends to be slower approaching the equilibrium state. The adsorption capacity of BPA decreases with the increasing of temperature.

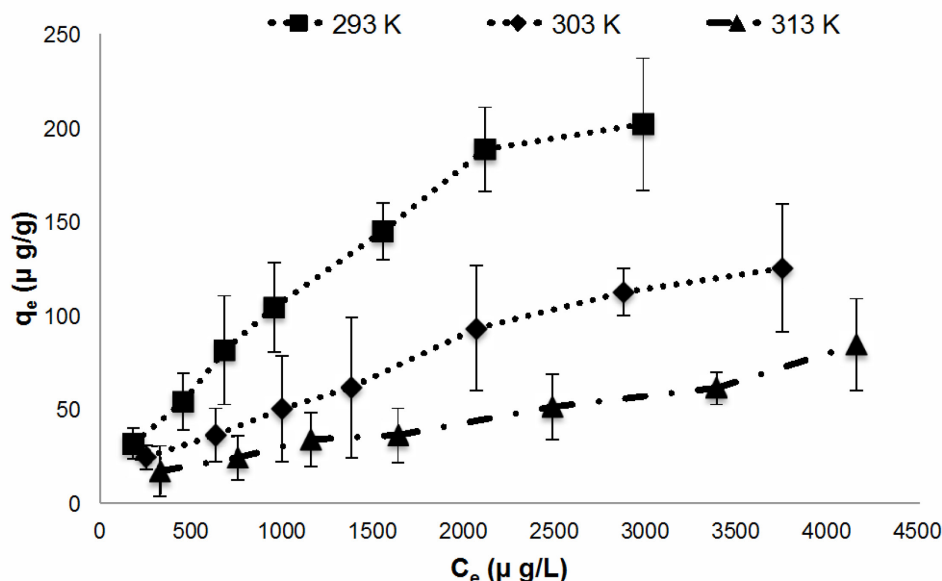
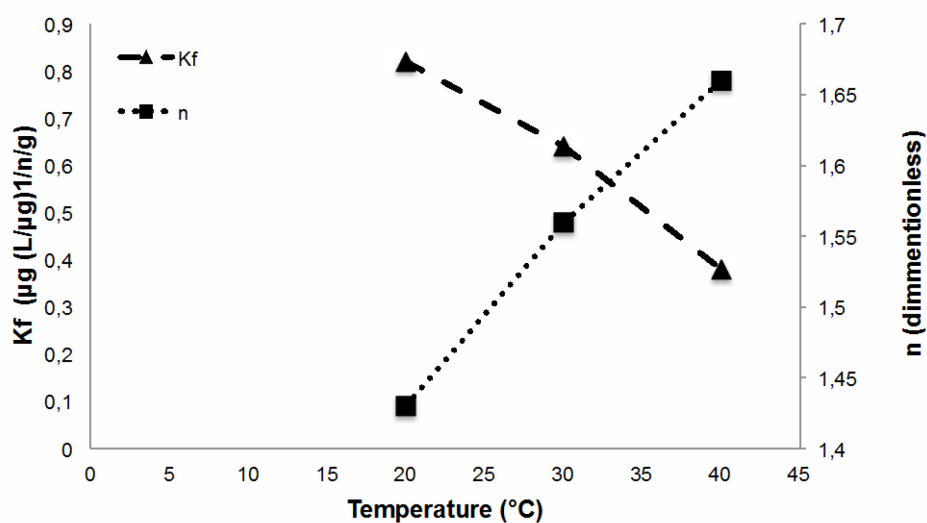


Figure 3.4 Adsorption isotherms of BPA onto biosolids at 293, 303 and 313 °K

Adsorption parameters of the different models tested are presented in Table 3.3. The determination coefficient is used to select the model that best describes the experimental data. The Freundlich model fitted best at 20°C with $R^2 = 0,989$ as compared to the Langmuir ($R^2 = 0,939$) and Dubinin-Raduchkevich ($R^2 = 0,662$) models. This matches with reported results by other researchers (Chen *et al.*, 2008; Manfred *et al.*, 2004). Thus, adsorption of BPA shows heterogeneous adsorption as a result of the surface heterogeneity of the biosolids. The Freundlich coefficient K_f was $0,82 (\mu\text{g} (\text{L}/\mu\text{g})^{1/n}/\text{g})$ and the dimensionless n constant (Table 3) is greater than one, meaning that bonding of BPA on the biosolids is physical and subject to desorption. The Freundlich coefficient and its constant behave conversely regarding the change of temperature (Figure 3.5).

Table 3.3 Adsorption parameters of different linearized isotherm models

Adsorption models	Parameters	Temperatures		
		20 °C	30 °C	40 °C
Freundlich	K_f ($\mu\text{g (L/}\mu\text{g)}^{1/n}/\text{g}$)	0,82	0,64	0,38
	n (dimensionless)	1,43	1,56	1,66
	R^2	0,989	0,981	0,968
Langmuir	q_m ($\mu\text{g/g}$)	357	217	127
	b ($\text{L/}\mu\text{g}$)	0,00044	0,00034	0,00031
	K_L (L/g)	0,157	0,07	0,004
	R^2	0,939	0,860	0,766
Dubinin-Radushkevich	q_m ($\mu\text{g/g}$)	159	78,8	64,4
	K_r ($\text{mol}^2 \cdot \text{J}^{-2}$)	0,0085	0,0138	0,221
	E_a (kJ mol^{-1})	7,67	6,02	1,50
	R^2	0,662	0,588	0,811

**Figure 3.5** Freundlich coefficient and constant versus temperature.

At room temperature (20°C), the maximum adsorption capacity of BPA onto biosolids q_m was calculated from the Langmuir model and found to be 357 $\mu\text{g/g}$. It represents the monolayer saturation at equilibrium. Seyhi et al (2011) reported a value of q_m of 833 $\mu\text{g/g}$ for a biosolids obtained from a wastewater treated by a membrane process and adsorption rate constant was

0,00044 (L/μg). Table 3.4 reports published results for Freundlich and Langmuir adsorption parameters of BPA onto biosolids.

R_L values were ranging between 0,31 and 0,88 meaning that adsorption of BPA onto biosolids was a favourable process (Weber et Chakravorti, 1974).

Moreover, the mean energy of adsorption (E_a) from the Dubini-Raduchkevich model was 7,66 kJ mol⁻¹. The latter represents the energy involved in the molar transfer of BPA from infinity (solution) to the adsorbent surface. The value of E_a reveals that adsorption of BPA on biosolids was a physical process (basically van der Waals and electrostatic) as E_a is in the range of 1 to 8 kJ mol⁻¹ (Saha *et al.*, 2010; Tuzen et Sari, 2010)

Table 3.4 Reported adsorption parameters of BPA for different biosolids

	Sample	Freundlich		Langmuir		References
		K_f	n	q_m (μg/g)	b (L/μg)	
Waste water	Activated sludge	0,24 $\text{mg}^{1-1/n} (\text{dm}^3)^{1/n} \text{g}^{-1}$	1,49	-	-	(Manfred <i>et al.</i> , 2004)
	Activated sludge	$0,29 \mu\text{g} (\text{L}/\mu\text{g})^{1/n}/\text{g}$	1,06	-	0,00066	(Zhao <i>et al.</i> , 2008)
	Activated sludge (3 days)	$0,5 (\text{mg g}^{-1}) (\text{Lmg}^{-1})^{1/n}$	1,2	-	-	(Stasinakis <i>et al.</i> , 2010)
	Membrane sludge	$0,23 \text{mg}^{-1-1/2} \text{g}^{-1} \text{L}^{1/2}$	1,22	833	0,00044	(Seyhi <i>et al.</i> , 2011)

3.4.4. Kinetics study

The results in Figure 6 show that after a contact time of 2 hours the adsorption process could be considered at equilibrium state. The adsorption phenomena occurred rapidly and 89% of the total adsorbed BPA was performed in the first 30 min (see Fig. 3.6). A much slower adsorption rate was observed thereafter. A study conducted by Manfred et al. (2004) reported equilibrium time for BPA sorption onto heat-inactivated sludge from leachate treatment to be 2 hours.

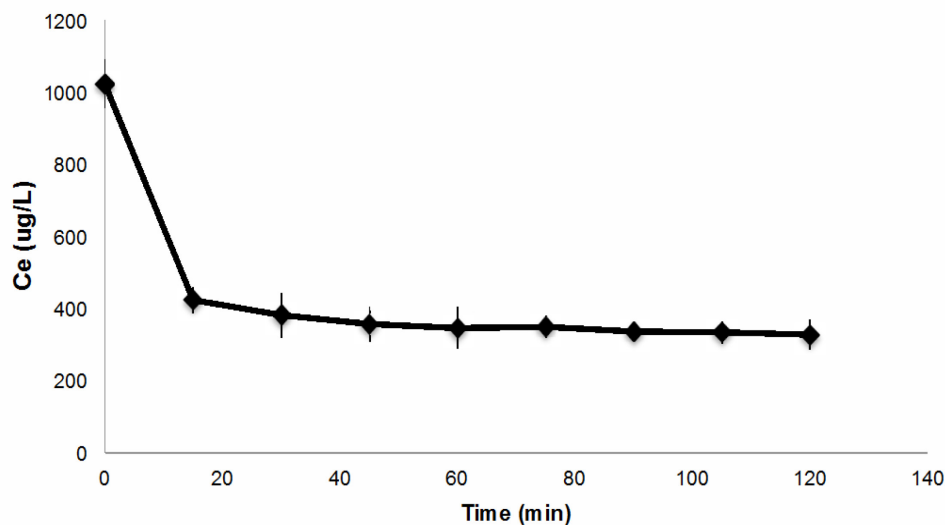


Figure 3.6 Equilibrium time for the adsorption of BPA onto biosolids (Biosolid 5g/L, T=20°C, pH=7,5 ±0,5)

The pseudo-first-order and the pseudo-second-order models were applied to fit the experimental data. Results are summarized in Table 3.5.

Table 3.5 Kinetic models parameters for BPA adsorption on biosolids at 298 °K.

Kinetic Model	Parameters	Value	R ²
Pseudo-first-order	$q_{e, cal} (\mu\text{g/g})$	31,43	0,855
	$q_{e, exp} (\mu\text{g/g})$	69	
	$k_1 (\text{min}^{-1})$	0,031	
Pseudo-second-order	$q_{e, cal} (\mu\text{g/g})$	69,44	0,999
	$K_2 (\text{g}/\mu\text{g}.\text{min})$	0,0043	
	$H (\text{g}/\mu\text{g}.\text{min})$	20,8	

It can be seen that pseudo-second-order has the highest determination coefficient ($R^2 = 0,999$) compared to pseudo-first-order ($R^2 = 0,855$). Furthermore, the equilibrium adsorption capacity obtained from the pseudo-second-order model ($q_{e, cal} = 69,4 \mu\text{g/g}$) was very close to the experimental value ($q_{e, exp} = 69 \mu\text{g/g}$). Thus, this means that adsorption of BPA onto biosolids better follows the pseudo-second-order. The kinetic constant K_2 was $0,0043 \text{ g}/\mu\text{g}.\text{min}$ compared to $0,000194 \text{ g}/\mu\text{g}.\text{min}$ as reported by Seyhi et al (2011) using membrane bioreactor sludge.

3.4.5. Diffusion model

Under isothermal condition, adsorption on porous material, such as biosolids, involves several sequential steps with different rates (Özer *et al.*, 2009; Sarkar *et al.*, 2003). First, BPA molecules are transported from the bulk solution near biosolid particles. Second, the film diffusion takes place, where BPA molecules are transported from the boundary layer to the external surface of the biosolids. The third step is known as particle diffusion, in which BPA molecules are transferred from the surface of the biosolids to the intraparticle spaces of the biosolids due to its porous structure. Finally, BPA molecules are fixed on empty sites of the internal surfaces of the biosolids.

Figure 3.7 shows the plot of the intraparticle diffusion model, on which it is clear that the plot is not linear. Cheung *et al.* (2007) proposed three phases depending on the phenomenon that occurs. The first portion of the graph ($0 - 5,47 \text{ min}^{0.5}$), with a relatively large slope, is attributed to the boundary layer while the second and third parts involve intraparticle diffusion. The second linear portion ($5,47 - 8,66 \text{ min}^{0.5}$) of the graph is the gradual (slow rate) adsorption stage and where intraparticle diffusion is a rate-controlling step. The last portion of the graph ($8,66 - 10,95 \text{ min}^{0.5}$) is attributed to the equilibrium state where intraparticle diffusion slows down as the concentration of BPA left in the solution becomes lower (Cheung *et al.*, 2007).

If the intraparticle diffusion is the only the controlling step, i.e. the adsorption of BPA onto biosolids, the plot should be linear and pass through the origin, which is not the case. Thus, both boundary layer and intraparticle diffusion are controlling the adsorption process (McKay *et al.*, 1983, 1980). Slopes of the three portions of the plot could be used to describe the changing of the rate of adsorption phenomenon rate. The slope is lower when the rate of adsorption is slow. It can be deduced that the boundary layer diffusion step is, relatively, a faster phenomenon than intraparticle diffusion. The last portion of the plot shows a very small slope corresponding to the equilibrium state.

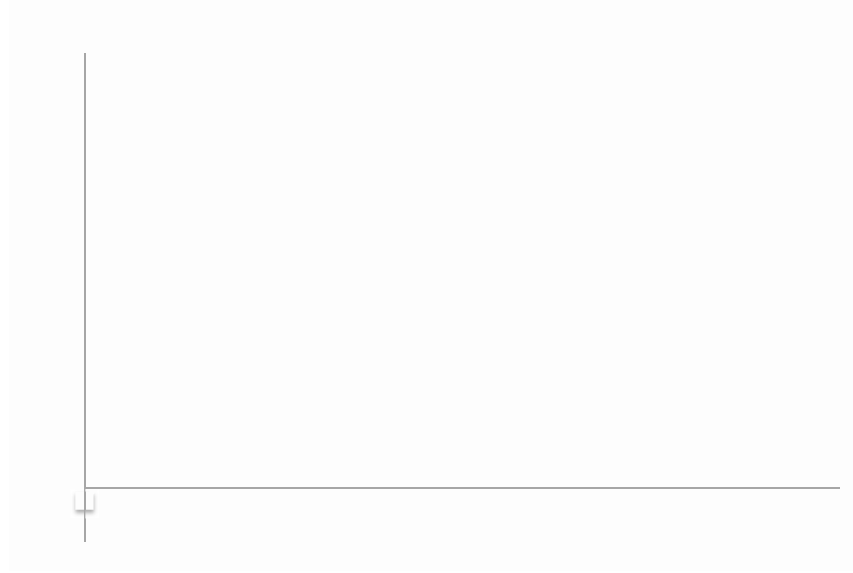


Figure 3.7 Intraparticle diffusion model of biosolids adsorption of BPA ($T=20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=7,5 \pm 0,5$)

Results for the Boyd model are shown in Figure 3.8 and the plot of B_t against time t is not linear and does not pass through the origin, indicating that intraparticle diffusion is not the limiting step for the adsorption of BPA (Acharya *et al.*, 2009; Ahmad et Rahman, 2011). Thus, results are in agreement with the previous intraparticle diffusion model.

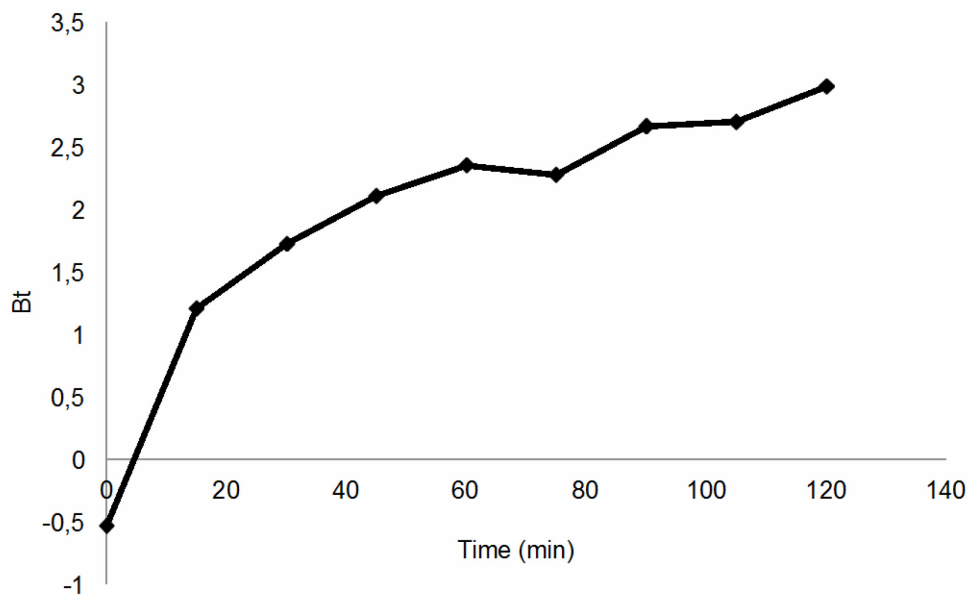


Figure 3.8 Boyd diffusion model of BPA adsorption onto biosolids ($T=20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=7,5 \pm 0,5$)

3.4.6. Thermodynamics study

Figure 3.9 shows the effect of temperature on Gibbs free energy of the adsorption process. The plot of ΔG versus temperature shows a good correlation ($R^2 = 0,954$) and thermodynamics results and parameters are summarised in Table 3.6.

Calculated values of ΔG from experimental data, for all investigated temperatures, were found to be negative and ranging between $-28,1$ to $-29,15$ kJ mol^{-1} meaning that BPA adsorption is a spontaneous process. Also, as shown in Figure 3.9, the increasing of temperature induces an increasing of the negativity value of ΔG (increasing in absolute value) indicates that adsorption of BPA is favourable at low temperature. Thus results are in accordance with studies on BPA adsorption on activated sludge (Zhao *et al.*, 2008), membrane activated sludge (Seyhi *et al.*, 2011) and sediment (Zeng *et al.*, 2006).

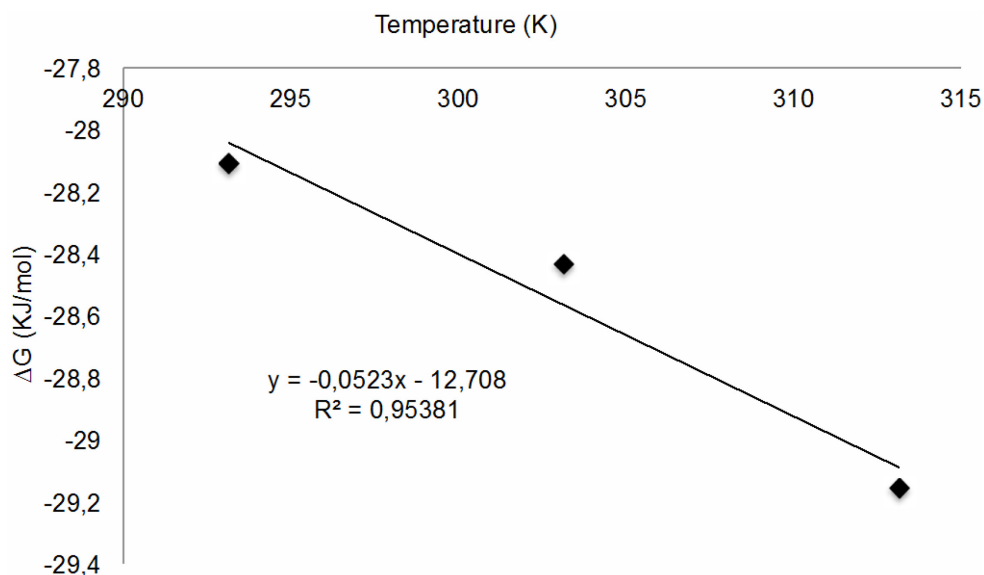


Figure 3.9 Gibbs free energy and temperature dependence for adsorption of BPA onto biosolids

Table 3.6 Thermodynamics parameters of BPA adsorption onto biosolids.

Thermodynamics parameters	Temperature (°K)	293	303	313
	ΔG (kJ mol ⁻¹)	-28,11	-28,44	-29,16
	ΔH (kJ mol ⁻¹)	-12,71		
	ΔS (kJ mol ⁻¹)	0,052		
	R ²	0,954		

3.5. Conclusions

The present study investigated the presence and behaviour of adsorption of BPA onto biosolids in an activated sludge SBR treating leachate from an MSW landfill. BPA in the influent was found at high concentration (5823 µg/L) and 256 µg/L at the effluent from the whole treatment system. The overall removal capacity of the treatment system was 95,6%, which is considered as a very good achievement. This could be attributed to a combination of biological and adsorption mechanisms.

It was found that adsorption equilibrium is reached in 2 hours. Adsorption occurs rapidly in the first 30 min then tends to be slower until equilibrium is reached. Adsorption kinetics of BPA was well described by the pseudo-second-order model. Hence, adsorption reaction depends on both BPA and biosolids concentrations and the reaction rate was 0,0043 g µg⁻¹.min⁻¹. Intraparticle and Boyd models suggest that both boundary layer and intraparticle diffusion are the rate limiting steps.

The Freundlich isotherm best-fitted the adsorption data compared to Langmuir and Dubinin-Radushkevich, and hence adsorption of BPA occurs on heterogeneous sites with different energy levels. Since the dimensionless constant of Freundlich (n) is greater than one, the adsorption is considered as weak and subject to desorption. Meanwhile, the Dubinin-Radushkevich model suggests that adsorption of BPA is a physical process which is in agreement with thermodynamics findings where the low enthalpy value ($\Delta H = 12,7$ kJ mol⁻¹)

indicates that weak interactions are involved between BPA and biosolids which could be subject to rapid desorption.

On the other hand, ΔH calculated was found to be negative ($-12,7 \text{ kJ mol}^{-1}$). In other studies conducted on adsorption of BPA onto activated sludge, reported a value of $-6,05 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Zhao *et al.*, 2008) and a value of $-82,121$ (Seyhi *et al.*, 2011). The difference in values could be attributed to the nature of biosolids, mainly flocs size, and experimental conditions.

The negative value of the enthalpy indicates that the adsorption phenomenon is exothermic. Furthermore, enthalpy values for physical adsorption range between nil to -42 kJ mol^{-1} , while for chemical adsorption it varies between -42 to -125 kJ mol^{-1} (Wang *et al.*, 2007). Therefore, based on the value of ΔH obtained, adsorption of BPA onto biosolids is a physical process with low interactions between BPA and sludge such as electrostatic and van der Waals attractions.

The entropy of adsorption ($\Delta S = 0,052 \text{ kJ mol}^{-1}$) is positive and suggests a good affinity of BPA regarding the biosolids and increasing randomness in the solid-liquid boundary due to adsorption and desorption of BPA (Senthilkumaar *et al.*, 2011; Tan *et al.*, 2008).

3.6. Acknowledgements

This project was supported by grants from the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Groupe de recherche sur l'eau de l'Université de Sherbrooke (GRE AUS). The authors thank Olivier Savary for his technical assistance, Abderrahim Lakhout for his help during the sampling campaigns, and the MSW landfill site staff.

4. CONCLUSION

Les lixiviats sont reconnus comme étant une matrice complexe et chargée en polluants et doivent être traitées avant leur rejet final dans les eaux réceptrices. De plus, une partie considérable des déchets enfouis dans les sites d'enfouissement sanitaire est constituée de plastiques, papiers et contenants métalliques d'aliments qui contiennent du Bisphénol A (BPA). Ce dernier est ubiquitaire dans l'environnement et a été détecté dans les eaux de rivières comme dans les eaux usées urbaines et lixiviats. Dans ces derniers, sa fréquence de détection est de près de 95%.

Plusieurs études ont, par ailleurs, démontré des effets du BPA sur l'environnement et plus précisément sur le développement et le fonctionnement du système reproductif. En effet, les études menées sur les rats et certains poissons ont démontré le pouvoir de féminisation de ces derniers en agissant, entre autres, sur le taux d'hormones stéroïdiennes lors du développement embryonnaire.

Lors de ce projet, l'analyse du BPA au niveau des lixiviats, issus d'un site d'enfouissement technique au Centre-du-Québec, montre une concentration de près de 5400 µg/L et de 254 µg/L, respectivement, à l'entrée et la sortie de la station de traitement de lixiviat. Ceci confère à la station un rendement de 95% vis-à-vis du BPA. Les analyses ont été conduites en période estivale dans une année où il y a une forte fonte de neige et par le biais même une quantité de lixiviat plus importante. Ceci dit, il peut y avoir une dilution de la concentration du BPA et cette dernière peut être plus importante durant les autres périodes de l'année. Toutefois, même avec un tel rendement élevé, la concentration résiduelle de BPA reste importante et devrait être prise en considération

De même, le BPA a été retrouvé dans les fractions solides de la station de traitement à savoir les biosolides du réacteur biologique et la concentration était de $1,1 \pm 0,3$ µg/g de matière sèche. Ce qui suggère que le BPA s'adsorbe sur les biosolides.

L'hypothèse d'adsorption a été confirmée avec les tests au laboratoire qui ont été menés sur des biosolides collectés à la sortie du réacteur biologique séquentiel. Ces derniers ont été d'abord traités thermiquement pour éliminer toute activité biologique pouvant interférer avec l'adsorption.

Les tests ont démontré que l'adsorption du BPA sur les biosolides se fait d'une façon très rapide, en moins de 30 min et l'équilibre s'établit après 2h seulement. Pour une concentration initiale de BPA de 1 mg/L, les biosolides ont été capable d'adsorber près 68 % de BPA pour une concentration initiale de 5 g/L en biosolides.

Le model de Freundlich décrit le mieux le phénomène d'adsorption du BPA les biosolides avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,989$. La capacité d'adsorption maximale selon le modèle de Langmuir est de 357 $\mu\text{g/g}$ de matière sèche. Toutefois, le taux d'adsorption était de près de 68 % pour une concentration initiale de 1 mg/L en BPA. La cinétique d'adsorption du BPA suit le model pseudo-deuxième ordre avec une vitesse d'adsorption de 0,043 $\text{g}/\mu\text{g}\cdot\text{min}$. Par ailleurs, le transfert du BPA de la phase liquide vers l'adsorbant (biosolide) est contrôlé à la fois par la couche limite et la diffusion intraparticulaire. L'étude thermodynamique, quant-à-elle, démontre que l'adsorption de BPA est spontanée, exothermique et implique des interactions faibles entre le BPA et les biosolides dont les forces d'attraction de type *van der Waals* et des forces électrostatiques. Cela implique que le phénomène d'adsorption est réversible et que la désorption du BPA des biosolides est probable.

Les tests menés au laboratoire montrent que l'adsorption du BPA est un mécanisme non négligeable de l'élimination du BPA du lixiviat étudié. Ce faisant, il est possible que le BPA ainsi transféré de la phase liquide aux biosolides puisse être remobilisé une fois que ces biosolides seraient réutilisés comme amendement. Ainsi, la réutilisation de ces derniers, principalement en agriculture, constitue une source d'introduction du BPA dans l'environnement.

Plusieurs axes de recherche sont à développer afin de mieux comprendre le comportement du BPA ainsi que d'autres contaminants d'intérêt émergents dans les lixiviats des sites d'enfouissement. Ainsi, il serait important d'étendre l'étude sur d'autres stations de traitement de lixiviats au Québec et ailleurs. En effet, la majorité des études ayant trait au BPA ou d'autres micropolluants portent sur leur présence dans des stations de traitement des eaux usées. Peu d'informations sont disponibles sur sa présence dans les lixiviats. De plus, il serait intéressant de réaliser un suivi de l'efficacité de traitement de lixiviat vis-à-vis du BPA dans certaines stations ne disposant pas de traitement tertiaire et/ou n'étant pas connectées à un

réseau de traitement des eaux usées. Un tel cas serait une source potentielle d'émission du BPA dans l'environnement.

De même, dû à l'importance du phénomène d'adsorption comme mécanisme d'élimination, il est important de réaliser des tests d'adsorption et de biodégradation afin de déterminer le taux de chaque mécanisme d'élimination. Également, un bilan de masse de chaque contaminant doit être réalisé. Ceci n'a pas été réalisé suite au manque d'informations sur les quantités de biosolides générés dans la station ayant fait l'objet de cette étude.

ANNEXE A

Substances soumises à révision pour leur possible identification comme substance prioritaire ou comme substance dangereuse prioritaire (Commission Européenne, 2008b)

Numéro CAS	Numéro UE	Nom de la substance
1066-51-9	—	AMPA
25057-89-0	246-585-8	Bentazon
80-05-7		Bisphénol-A
115-32-2	204-082-0	Dicofol
60-00-4	200-449-4	EDTA
57-12-5		Cyanure libre
1071-83-6	213-997-4	Glyphosate
7085-19-0	230-386-8	Mecoprop (MCP)
81-15-2	201-329-4	Musc xylène
1763-23-1		Sulfonate de perfluorooctane (SPFO)
124495-18-7	—	Quinoxylène (5,7-dichloro-4-(p-fluorophénoxy)quinoline) Dioxines PCB

RÉFÉRENCES

- Acharya, J., Sahu, J. N., Sahoo, B. K., Mohanty, C. R. et Meikap, B. C. (2009) Removal of chromium(VI) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood activated with zinc chloride. *Chemical Engineering Journal*, vol. 150, n°1, p. 25-39.
- Agüera, A., Martínez Bueno, M. J. et Fernández-alba, A. R. (2013) New trends in the analytical determination of emerging contaminants and their transformation products in environmental waters. *Environmental Science and Pollution Research International*, vol. 20, n°6, p. 3496-3515.
- Ahmad, M. A. et Rahman, N. K. (2011) Equilibrium, kinetics and thermodynamic of Remazol Brilliant Orange 3R dye adsorption on coffee husk-based activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, vol. 170, n°1, p. 154-161.
- Alum, A., Yoon, Y., Westerhoff, P. et Abbaszadegan, M. (2004) Oxidation of bisphenol A, 17 β -estradiol, and 17 α -ethynyl estradiol and byproduct estrogenicity. *Environmental Toxicology*, vol. 19, n°3, p. 257-264.
- Andersen, H. R., Hansen, M., Kjølholt, J., Stuer-Lauridsen, F., Ternes, T. et Halling-Sørensen, B. (2005) Assessment of the importance of sorption for steroid estrogens removal during activated sludge treatment. *Chemosphere*, vol. 61, n°1, p. 139-146.
- Asada, T., Oikawa, K., Kawata, K., Ishihara, S., Iyobe, T. et Yamada, A. (2004) Study of Removal Effect of Bisphenol A and *beta*-Estradiol by Porous Carbon. *Journal of Health Science*, vol. 50, n°6, p. 588-593.
- Asakura, H., Matsuto, T. et Tanaka, N. (2004) Behavior of endocrine-disrupting chemicals in leachate from MSW landfill sites in Japan. *Waste Management*, vol. 24, n°6, p. 613-622.
- ASTM (2009) Standard Test Method for Determination of Bisphenol A in Environmental Waters by Liquid Chromatography/Tandem Mass Spectrometry (Vol. 11.02). West Conshohocken. United States : ASTM International.
- Behnisch, P. A., Fujii, K., Shiozaki, K., Kawakami, I. et Sakai, S.-I. (2001) Estrogenic and dioxin-like potency in each step of a controlled landfill leachate treatment plant in Japan. *Chemosphere*, vol. 43, n°4-7, p. 977-984.
- Billard, H. (2001) Centres de stockage des déchets - Exploitation. *Technique de l'ingénieur*, vol. G2102, p. 1-22.
- Bolz, U., Hagenmaier, H. et Körner, W. (2001) Phenolic xenoestrogens in surface water, sediments, and sewage sludge from Baden-Württemberg, south-west Germany. *Environmental Pollution*, vol. 115, n°2, p. 291-301.

- Boyd, G. E., Adamson, A. W. et Myers, L. S. (1947) The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics¹. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 69, n°11, p. 2836-2848.
- Brezonik, P. et Arnold, W. (2011) *Water Chemistry: An Introduction to the Chemistry of Natural and Engineered Aquatic Systems*. New York, USA : Oxford University Press, USA.
- Cabana, H., Jiwan, J.-L. H., Rozenberg, R., Elisashvili, V., Penninckx, M., Agathos, S. N. et Jones, J. P. (2007) Elimination of endocrine disrupting chemicals nonylphenol and bisphenol A and personal care product ingredient triclosan using enzyme preparation from the white rot fungus *Coriolopsis polyzona*. *Chemosphere*, vol. 67, n°4, p. 770-8.
- CBR (2013) Municipal waste generation.
- CCME (2012) Guide pour la valorisation des biosolides municipaux, des boues municipales et des boues de fosses septiques traitées. Ottawa : 130 p.
- Chen, J., Huang, X. et Lee, D. (2008) Bisphenol A removal by a membrane bioreactor. *Process Biochemistry*, vol. 43, n°4, p. 451-456.
- Chen, P. H. (1996) Assessment of leachates from sanitary landfills: Impact of age, rainfall, and treatment. *Environment international*, vol. 22, n°2, p. 225-237.
- Chen, P.-J., Linden, K. G., Hinton, D. E., Kashiwada, S., Rosenfeldt, E. J. et Kullman, S. W. (2006) Biological assessment of bisphenol A degradation in water following direct photolysis and UV advanced oxidation. *Chemosphere*, vol. 65, n°7, p. 1094-1102.
- Chen, Y. et Zhang, D. (2014) Adsorption kinetics, isotherm and thermodynamics studies of flavones from *Vaccinium Bracteatum* Thunb leaves on NKA-2 resin. *Chemical Engineering Journal*, vol. 254, n°0, p. 579-585.
- Cheung, W. H., Szeto, Y. S. et McKay, G. (2007) Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. *Bioresource technology*, vol. 98, n°15, p. 2897-2904.
- Chiang, L.-C., Chang, J.-E. et Wen, T.-C. (1995) Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. *Water research*, vol. 29, n°2, p. 671-678.
- Chu, L., Cheung, K. et Wong, M. (1994) Variations in the chemical properties of landfill leachate. *Environmental Management*, vol. 18, n°1, p. 105-117.
- Chu, S., Haffner, G. D. et Letcher, R. J. (2005) Simultaneous determination of tetrabromobisphenol A, tetrachlorobisphenol A, bisphenol A and other halogenated analogues in sediment and sludge by high performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of chromatography. A*, vol. 1097, n°1-2, p. 25-32.

- Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N. et Kroiss, H. (2005) Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water research*, vol. 39, n°19, p. 4797-807.
- Clouzot, L., Choubert, J.-M., Cloutier, F., Goel, R., Love, N. G., Melcer, H., Ort, C., et al. (2013) Perspectives on modelling micropollutants in wastewater treatment plants. *Water Science & Technology*, vol. 68, n°2, p. 448-461.
- Commission Européenne (2008a) Updated European Risk Assessment Report 4,4'-Isopropylidene Diphenol (Bisphenol A). Luxembourg : 221 p.
- Commission Européenne Directive 2008/105/CE du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/. , Pub. L. No. 2006/0129/COD (2008).
- Cousins, I. T., Staples, C. A., Klečka, G. M. et Mackay, D. (2002) A Multimedia Assessment of the Environmental Fate of Bisphenol A. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, vol. 8, n°5, p. 1107-1135.
- Covaci, A., Geens, T., Roosens, L., Ali, N., Van den Eede, N., Ionas, A., Malarvannan, G., et al. (2012) Human Exposure and Health Risks to Emerging Organic Contaminants. *In* D. Barceló (dir.), *Emerging Organic Contaminants and Human Health* SE - 126, *The Handbook of Environmental Chemistry* (Vol. 20, p. 243-305). Springer Berlin Heidelberg.
- Crittenden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J. et Tchobanoglous, G. (2012) *MWH's Water Treatment: Principles and Design*. EngineeringPro collection. Wiley.
- Deborde, M., Rabouan, S., Mazellier, P., Duguet, J.-P. et Legube, B. (2008) Oxidation of bisphenol A by ozone in aqueous solution. *Water research*, vol. 42, n°16, p. 4299-308.
- Defra (2009) *Municipal Waste Composition: A Review of Municipal Waste Component Analyses* (Vol. WR0119). London : Department for Environment, Food and Rural Affairs.
- Dong, Y., Wu, D., Chen, X. et Lin, Y. (2010) Adsorption of bisphenol A from water by surfactant-modified zeolite. *Journal of colloid and interface science*, vol. 348, n°2, p. 585-90.
- Dorival-García, N., Zafra-Gómez, A., Navalón, A. et Vilchez, J. L. (2012) Analysis of bisphenol A and its chlorinated derivatives in sewage sludge samples. Comparison of the efficiency of three extraction techniques. *Journal of Chromatography A*, vol. 1253, n°0, p. 1-10.
- Drewes, J. E., Hemming, J., Ladenburger, S. J., Schauer, J. et Sonzogni, W. (2005) An

- Assessment of Endocrine Disrupting Activity Changes during Wastewater Treatment through the Use of Bioassays and Chemical Measurements. *Water Environment Research*, vol. 77, n°1, p. 12-23.
- Dudziak, M. et Burdzik, E. (2014) Oxidation of bisphenol A from simulated and real urban wastewater effluents by UV, O₃ and UV/O₃. *Desalination and Water Treatment*, p. 1-9.
- Eggen, T., Möder, M. et Arukwe, A. (2012) Solid waste deposits as a significant source of contaminants of emerging concern to the aquatic and terrestrial environments — A developing country case study from Owerri, Nigeria. *Science of The Total Environment*, vol. 438, n°0, p. 94-102.
- Ehrig, H.-J. (1984) Treatment of sanitary landfill leachate: Biological treatment. *Waste Management & Research*, vol. 2, n°2, p. 131-152.
- EPA (1995) A Guide to the Biosolids Risk Assessments for the EPA Part 503 Rule. Washington, DC.
- European Commission (2003) European Union Risk Assessment Report - 4,4'-isopropylidene diphenol (bisphenol-A). Luxembourg : 302 p.
- European Commission (2010) European Union Risk Assessment Report 4,4'-ISOPROPYLIDENEDIPHENOL (Bisphenol-A). Luxembourg : 221 p.
- Européene Commission Directive 86/278/CEE du Conseil du 12 juin 1986 relative à la protection de l'environnement et notamment des sols, lors de l'utilisation des boues d'épuration en agriculture (1986).
- Fan, H., Shu, H.-Y., Yang, H.-S. et Chen, W.-C. (2006) Characteristics of landfill leachates in central Taiwan. *Science of The Total Environment*, vol. 361, n°1-3, p. 25-37.
- Fernandez, M. P., Noguerol, T.-N., Lacorte, S., Buchanan, I. et Piña, B. (2009) Toxicity identification fractionation of environmental estrogens in waste water and sludge using gas and liquid chromatography coupled to mass spectrometry and recombinant yeast assay. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 393, n°3, p. 957-968.
- Flint, S., Markle, T., Thompson, S. et Wallace, E. (2012) Bisphenol A exposure, effects, and policy: A wildlife perspective. *Journal of environmental management*, vol. 104, n°0, p. 19-34.
- Frascari, D., Bronzini, F., Giordano, G., Tedioli, G. et Nocentini, M. (2004) Long-term characterization, lagoon treatment and migration potential of landfill leachate: a case study in an active Italian landfill. *Chemosphere*, vol. 54, p. 335-343.
- Fromme, H., Kuchler, T., Otto, T., Pilz, K., Müller, J. et Wenzel, A. (2002) Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment. *Water research*, vol. 36, n°6, p. 1429-1438.

- Fukuda, T., Uchida, H., Takashima, Y., Uwajima, T., Kawabata, T. et Suzuki, M. (2001) Degradation of bisphenol A by purified laccase from *Trametes villosa*. *Biochemical and biophysical research communications*, vol. 284, n°3, p. 704-6.
- Fürhacker, M., Scharf, S. et Weber, H. (2000) Bisphenol A: emissions from point sources. *Chemosphere*, vol. 41, n°5, p. 751-756.
- Gadd, G. M. et Society., B. M. (2001) *Fungi in bioremediation*. New York : Cambridge University Press.
- Gao, Z. P., Yu, Z. F., Yue, T. L. et Quek, S. Y. (2013) Adsorption isotherm, thermodynamics and kinetics studies of polyphenols separation from kiwifruit juice using adsorbent resin. *Journal of Food Engineering*, vol. 116, n°1, p. 195-201.
- Gatidou, G., Thomaidis, N. S., Stasinakis, A. S. et Lekkas, T. D. (2007) Simultaneous determination of the endocrine disrupting compounds nonylphenol, nonylphenol ethoxylates, triclosan and bisphenol A in wastewater and sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, vol. 1138, n°1-2, p. 32-41.
- Gros, M., Petrovic, M. et Barceló, D. (2008) Analysis of Emerging Contaminants of Municipal and Industrial Origin. In D. Barceló et M. Petrovic (dir.), *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste SE - 102, The Handbook of Environmental Chemistry (Vol. 5S/1, p. 37-104)*. Springer Berlin Heidelberg.
- Gültekin, I. et Ince, N. H. (2007) Synthetic endocrine disruptors in the environment and water remediation by advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Management*, vol. 85, n°4, p. 816-832.
- Gunnarsson, L., Adolfsson-Erici, M., Björlenius, B., Rutgersson, C., Förlin, L. et Larsson, D. G. J. (2009) Comparison of six different sewage treatment processes--reduction of estrogenic substances and effects on gene expression in exposed male fish. *The Science of the total environment*, vol. 407, n°19, p. 5235-42.
- Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A. et Vermeulen, T. (1966) Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 5, n°2, p. 212-223.
- Hashimoto, T. et Murakami, T. (2009) Removal and degradation characteristics of natural and synthetic estrogens by activated sludge in batch experiments. *Water research*, vol. 43, n°3, p. 573-582.
- Hirano, T., Honda, Y., Watanabe, T. et Kuwahara, M. (2000) Degradation of Bisphenol A by the Lignin-Degrading Enzyme, Manganese Peroxidase, Produced by the White-rot Basidiomycete, *Pleurotus ostreatus*. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, vol. 64, n°9, p. 1958-1962.

- Hirooka, T., Nagase, H., Uchida, K., Hiroshige, Y., Ehara, Y., Nishikawa, J., Nishihara, T., et al. (2005) Biodegradation of Bisphenol A and disappearance of its estrogenic activity by the green alga *Chlorella fusca* var. *vacuolata*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 24, n°8, p. 1896.
- Ho, Y. S. et Mckay, G. (1998) Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood. *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 76, n°2, p. 183-191.
- Hoornweg, D. et Bhada-Tata, P. (2012) What a waste: a global review of solid waste management. World Bank, Washington DC. Washington, DC, USA : Urban Development & Local Government Unit : 116 p.
- Horsfall Jr., M., Abia, A. A. et Spiff, A. I. (2006) Kinetic studies on the adsorption of Cd²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ ions from aqueous solutions by cassava (*Manihot sculenta* Cranz) tuber bark waste. *Bioresource technology*, vol. 97, n°2, p. 283-291.
- Hu, J., Aizawa, T. et Ookubo, S. (2002) Products of Aqueous Chlorination of Bisphenol A and Their Estrogenic Activity. *Environmental Science & Technology*, vol. 36, n°9, p. 1980-1987.
- Huang, J., Deng, R. et Huang, K. (2011) Equilibria and kinetics of phenol adsorption on a toluene-modified hyper-cross-linked poly(styrene-co-divinylbenzene) resin. *Special Section: Symposium on Post-Combustion Carbon Dioxide Capture*, vol. 171, n°3, p. 951-957.
- Ike, M., Jin, C. S. et Fujita, M. (2000) Biodegradation of bisphenol A in the aquatic environment. *Water Science & Technology*, vol. 42, n°7/8, p. 31.
- Iso, T., Watanabe, T., Iwamoto, T., Shimamoto, A. et Furuichi, Y. (2006) DNA Damage Caused by Bisphenol A and Estradiol through Estrogenic Activity. *Biological and Pharmaceutical Bulletin*, vol. 29, n°2, p. 206-210.
- Jiang, J.-Q. et Lloyd, B. (2002) Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment. *Water Research*, vol. 36, n°6, p. 1397-1408.
- Kalmykova, Y., Björklund, K., Strömvall, A.-M. et Blom, L. (2013) Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons, alkylphenols, bisphenol A and phthalates in landfill leachates and stormwater. *Water research*, vol. 47, n°3, p. 1317-28.
- Kalmykova, Y., Moona, N., Strömvall, A.-M. et Björklund, K. (2014) Sorption and degradation of petroleum hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons, alkylphenols, bisphenol A and phthalates in landfill leachate using sand, activated carbon and peat filters. *Water research*, vol. 56, p. 246-57.
- Kang, J.-H., Asai, D. et Katayama, Y. (2007) Bisphenol A in the aquatic environment and its endocrine-disruptive effects on aquatic organisms. *Critical Reviews In Toxicology*, vol.

37, n°7, p. 607-625.

- Kang, J.-H. et Kondo, F. (2002) Bisphenol A Degradation by Bacteria Isolated from River Water. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 43, n°3, p. 265-269.
- Kang, J.-H., Ri, N. et Kondo, F. (2004) Streptomyces sp. strain isolated from river water has high bisphenol A degradability. *Letters in Applied Microbiology*, vol. 39, n°2, p. 178-180.
- Kannan, N. et Meenakshisundaram, M. (2002) Adsorption of Congo Red on Various Activated Carbons. A Comparative Study. *Water, air, and soil pollution*, vol. 138, n°1-4, p. 289-305.
- Khanal, S. K., Xie, B., Thompson, M. L., Sung, S., Ong, S.-K. et van Leeuwen, J. (Hans) (2006) Fate, Transport, and Biodegradation of Natural Estrogens in the Environment and Engineered Systems. *Environmental Science & Technology*, vol. 40, n°21, p. 6537-6546.
- Khattabi, H., Aleya, L. et J, M. (2002) Lagunage naturel de lixiviat de décharge. *Journal of Water Science*, vol. 15, n°1, p. 411-419.
- Kinney, C. A., Campbell, B. R., Thompson, R., Furlong, E. T., Kolpin, D. W., Burkhardt, M. R., Zaugg, S. D., et al. (2012) Earthworm bioassays and seedling emergence for monitoring toxicity, aging and bioaccumulation of anthropogenic waste indicator compounds in biosolids-amended soil. *The Science of the total environment*, vol. 433, p. 507-15.
- Kinney, C. A., Furlong, E. T., Zaugg, S. D., Burkhardt, M. R., Werner, S. L., Cahill, J. D. et Jorgensen, G. R. (2006) Survey of Organic Wastewater Contaminants in Biosolids Destined for Land Application†. *Environmental Science & Technology*, vol. 40, n°23, p. 7207-7215.
- Kümmerer, K. (2011) *Treatise on Water Science*. *Treatise on Water Science* (p. 69-87). Elsevier.
- Kurata, Y., Ono, Y. et Ono, Y. (2008) Occurrence of phenols in leachates from municipal solid waste landfill sites in Japan. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, vol. 10, n°2, p. 144-152.
- Langford, K. et Lester, J. (2002) Fate and Behavior of Endocrine Disrupters in Wastewater Treatment Processes. *Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes*. CRC Press.
- Langmuir, I. (1918) The adsorption of gases on plane surfaces of Glass, Mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society*, vol. 40, n°9, p. 1361-1403.
- Larsson, D. G. J., Adolfsson-Erici, M., Parkkonen, J., Pettersson, M., Berg, A. H., Olsson, P.-

- E. et Förlin, L. (1999) Ethinyloestradiol - an undesired fish contraceptive? *Aquatic Toxicology*, vol. 45, n°2, p. 91-97.
- Lee, A., Nikraz, H. et Hung, Y. (2010) Influence of Waste Age on Landfill Leachate Quality. *International Journal of Environmental Science and Development*, vol. 1, n°4, p. 347-350.
- Lee, H.-B. et Peart, T. E. (2000) Bisphenol A contamination in Canadian municipal and industrial wastewater and sludge samples. *Water Quality Research Journal of Canada*, vol. 35, n°2, p. 273.
- Lema, J. M., Mendez, R. et Blazquez, R. (1988) Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: A review. *Water, Air, & Soil Pollution*, vol. 40, n°3, p. 223-250.
- Li, X., Lin, L., Zou, S., Lan, C. et Luan, T. (2006) Determination of Bisphenol A in Landfill Leachate by Solid Phase Microextraction with Headspace Derivatization and Gas Chromatography-Mass Spectrophotometry. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, vol. 34, n°3, p. 325-328.
- Liu, D. H. F. et Liptak, B. G. (1997) *Environmental Engineers' Handbook*. (F. Boca Raton, Dir.) (1st ed.). Lewis Publishers.
- Liu, G., Ma, J., Li, X. et Qin, Q. (2009) Adsorption of bisphenol A from aqueous solution onto activated carbons with different modification treatments. *Journal of hazardous materials*, vol. 164, n°2-3, p. 1275-80.
- Liu, Z.-H., Kanjo, Y. et Mizutani, S. (2009) Removal mechanisms for endocrine disrupting compounds (EDCs) in wastewater treatment - physical means, biodegradation, and chemical advanced oxidation: a review. *The Science of the total environment*, vol. 407, n°2, p. 731-48.
- Lobos, J. H., Leib, T. K. et Su, T. M. (1992) Biodegradation of bisphenol A and other bisphenols by a gram-negative aerobic bacterium. *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 58, n°6, p. 1823-1831.
- Mackay, D. et Shiu, W. Y. (1981) A critical review of Henry's law constants for chemicals of environmental interest. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 10, n°4.
- Mæhlum, T. (1995) Treatment of landfill leachate in on-site lagoons and constructed wetlands. *Wetland Systems for Water Pollution Control 1994 Selected Proceedings of the 4th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control*, vol. 32, n°3, p. 129-135.
- Manfred, C., Strenn, B., Saracevic, E. et Kreuzinger, N. (2004) Adsorption of bisphenol-A, 17 β -estradiol and 17 α -ethinyloestradiol to sewage sludge. *Chemosphere*, vol. 56, n°9, p. 843-851.

- Masoner, J. R., Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Cozzarelli, I. M., Gray, J. L. et Schwab, E. A. (2014) Contaminants of emerging concern in fresh leachate from landfills in the conterminous United States. *Environmental Sciences: Processes and Impacts*, vol. 16, n°10, p. 2335-2354.
- Maurício, R., Diniz, M., Petrovic, M., Amaral, L., Peres, I., Barceló, D. et Santana, F. (2006) A Characterization of Selected Endocrine Disruptor Compounds in a Portuguese Wastewater Treatment Plant. *Environmental monitoring and assessment*, vol. 118, n°1-3, p. 75-87.
- McBean, E. A., Rovers, F. A. et Farquhar, G. J. (1995) *Solide waste landfill engineering and design*. New Jersey, United States of America : Prentice Hall PTR.
- McKay, G. (1983) The adsorption of dyestuffs from aqueous solution using activated carbon: Analytical solution for batch adsorption based on external mass transfer and. *The Chemical Engineering Journal*, vol. 27, n°3, p. 187-196.
- McKay, G., Blair, H. S. et Gardner, J. (1983) The adsorption of dyes in chitin. III. Intraparticle diffusion processes. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 28, n°5, p. 1767-1778.
- McKay, G., Otterburn, M. S. et Sweeney, A. G. (1980) The removal of colour from effluent using various adsorbents. III. Silica: Rate processes. *Water Research*, vol. 14, n°1, p. 15-20.
- MDDELCC (2012) *Guide sur le recyclage des matières résiduelles fertilisantes*. Canada, Québec.
- Meesters, R. J. W. et Schröder, H. F. (2002) Simultaneous Determination of 4-Nonylphenol and Bisphenol A in Sewage Sludge. *Analytical Chemistry*, vol. 74, n°14, p. 3566-3574.
- Melcer, H. et Klečka, G. (2011) Treatment of Wastewaters Containing Bisphenol A: State of the Science Review. *Water Environment Research*, vol. 83, n°7, p. 650-666.
- Mezcua, M., Ferrer, I., Hernando, M. D. et Fernández-Alba, A. R. (2006) Photolysis and photocatalysis of bisphenol A: identification of degradation products by liquid chromatography with electrospray ionization/time-of-flight/mass spectrometry (LC/ESI/ToF/MS). *Food Additives & Contaminants*, vol. 23, n°11, p. 1242-1251.
- Michałowicz, J. (2014) Bisphenol A--sources, toxicity and biotransformation. *Environmental toxicology and pharmacology*, vol. 37, n°2, p. 738-58.
- Migeot, V., Dupuis, A., Cariot, A., Albouy-Llaty, M., Pierre, F. et Rabouan, S. (2013) Bisphenol A and Its Chlorinated Derivatives in Human Colostrum. *Environmental Science & Technology*, vol. 47, n°23, p. 13791-13797.
- Misra, D. N. (1969) Adsorption on heterogeneous surfaces: A dubinin-radushkevich equation. *Surface Science*, vol. 18, n°2, p. 367-372.

- Moeller, H. W. (2007) Progress in Polymer Degradation and Stability Research. Nova Science Publishers.
- Mohapatra, D. P., Brar, S. K., Tyagi, R. D. et Surampalli, R. Y. (2010) Physico-chemical pre-treatment and biotransformation of wastewater and wastewater sludge--fate of bisphenol A. *Chemosphere*, vol. 78, n°8, p. 923-41.
- Mohapatra, D. P., Brar, S. K., Tyagi, R. D. et Surampalli, R. Y. (2011) Occurrence of bisphenol A in wastewater and wastewater sludge of CUQ treatment plant. *Journal of Xenobiotics*, vol. 1, n°1, p. 9-16.
- N'Tumba-Byn, T., Moison, D., Lacroix, M., Lecureuil, C., Lesage, L., Prud'homme, S. M., Pozzi-Gaudin, S., et al. (2012) Differential Effects of Bisphenol A and Diethylstilbestrol on Human, Rat and Mouse Fetal Leydig Cell Function. *PLoS ONE*, vol. 7, n°12, p. e51579.
- Nakanishi, A., Tamai, M., Kawasaki, N., Nakamura, T. et Tanada, S. (2002) Adsorption characteristics of bisphenol A onto carbonaceous materials produced from wood chips as organic waste. *Journal of colloid and interface science*, vol. 252, n°2, p. 393-6.
- Nalbone, G., Cicoletta, A. et Laot-Cabon, S. (2011) L'exposition humaine au bisphénol A : un facteur de risque environnemental des maladies métaboliques et cardiovasculaires. *Médecine & Longévité*, vol. 3, n°1, p. 42-51.
- Namasivayam, C. et Sumithra, S. (2007) Adsorptive removal of phenols by Fe(III)/Cr(III) hydroxide, an industrial solid waste. *Clean Technologies and Environmental Policy*, vol. 9, n°3, p. 215-223.
- Namkung, E. et Rittmann, B. E. (1987) Estimating Volatile Organic Compound Emissions from Publicly Owned Treatment Works. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, vol. 59, n°7, p. 670-678.
- National Center For Biotechnology Information (s.d.) Bisphenol A. PubChem Database.
- Ocampo-Pérez, R., Abdel daïem, M. M., Rivera-Utrilla, J., Méndez-Díaz, J. D. et Sánchez-Polo, M. (2012) Modeling adsorption rate of organic micropollutants present in landfill leachates onto granular activated carbon. *Journal of colloid and interface science*, vol. 385, n°1, p. 174-82.
- OCDE (2015) Municipal waste, Generation and Treatment.
- OECD (2000) Test No. 106: Adsorption - Desorption Using a Batch Equilibrium Method. OECD Guidelines for the Testing of Chemicals (Vol. Section 1). OECD Publishing.
- Olivier, M. J. (2010) Matières résiduelles et 3RV-E. Lévis (Québec), Canada : Les productions Jacques Bernier.

- Özer, A., Gürbüz, G., Çalimli, A. et Körbahti, B. K. (2009) Biosorption of copper(II) ions on *Enteromorpha prolifera*: Application of response surface methodology (RSM). *Chemical Engineering Journal*, vol. 146, n°3, p. 377-387.
- Pan, B., Lin, D., Mashayekhi, H. et Xing, B. (2008) Adsorption and Hysteresis of Bisphenol A and 17 α -Ethinyl Estradiol on Carbon Nanomaterials. *Environmental Science & Technology*, vol. 42, n°15, p. 5480-5485.
- Petrović, M. et Barceló, D. (2000) Determination of Anionic and Nonionic Surfactants, Their Degradation Products, and Endocrine-Disrupting Compounds in Sewage Sludge by Liquid Chromatography/Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, vol. 72, n°19, p. 4560-4567.
- Pomiès, M., Choubert, J.-M., Wisniewski, C. et Coquery, M. (2013) Modelling of micropollutant removal in biological wastewater treatments: a review. *The Science of the total environment*, vol. 443, p. 733-48.
- Ramakrishnan, A., Blaney, L., Kao, J., Tyagi, R. D., Zhang, T. et Surampalli, R. (2015) Emerging contaminants in landfill leachate and their sustainable management. *Environmental Earth Sciences*, vol. 73, n°3, p. 1357-1368.
- Recyc-Québec (2013) Bilan 2010-2011 de la gestion des matières résiduelles au Québec. 2e éd. Québec, Québec, Canada.
- Recyc-Québec (2014) Caractérisation des matières résiduelles du secteur résidentiel 2010 (Vol. 978-2-9239). Québec, Québec, Canada : Recyc-Quebec.
- Reddy, C. (1995) The potential for white-rot fungi in the treatment of pollutants. *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 6, n°3, p. 320-328.
- Renou, S., Givaudan, J. G., Poulain, S., Dirassouyan, F. et Moulin, P. (2008) Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of hazardous materials*, vol. 150, n°3, p. 468-493.
- Richter, C. A., Birnbaum, L. S., Farabollini, F., Newbold, R. R., Rubin, B. S., Talsness, C. E., Vandenbergh, J. G., et al. (2007) In vivo effects of bisphenol A in laboratory rodent studies. *Reproductive toxicology* (Elmsford, N.Y.), vol. 24, n°2, p. 199-224.
- Rivas, F. J., Encinas, Á., Acedo, B. et Beltrán, F. J. (2009) Mineralization of bisphenol A by advanced oxidation processes. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 84, n°4, p. 589-594.
- Robinson, H. D. et Grantham, G. (1988) The treatment of landfill leachates in on-site aerated lagoon plants: Experience in Britain and Ireland. *Water research*, vol. 22, n°6, p. 733-747.
- Rogers, W. et Sclar, M. (1931) A Modification of the Freundlich Adsorption Isotherm. *The*

Journal of physical chemistry, vol. 36, n°8, p. 2284-2291.

- Rosenfeldt, E. J. et Linden, K. G. (2004) Degradation of Endocrine Disrupting Chemicals Bisphenol A, Ethinyl Estradiol, and Estradiol during UV Photolysis and Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science & Technology*, vol. 38, n°20, p. 5476-5483.
- Rouquerol, J. et Rouquerol, F. (2014) 4 - Adsorption at the Liquid–Solid Interface: Thermodynamics and Methodology. *In* F. R. R. S. W. S. L. B. T.-A. by P. and P. S. (Second E. Maurin (dir.), (p. 105-158). Oxford : Academic Press.
- Ruel, S. M., Choubert, J. M., Esperanza, M., Miège, C., Madrigal, P. N., Budzinski, H., Le Ménach, K., et al. (2011) On-site evaluation of the removal of 100 micro-pollutants through advanced wastewater treatment processes for reuse applications. *Water Science & Technology*, vol. 63, n°11, p. 2486-2497.
- Ruthven, D. (2008) Fundamentals of Adsorption Equilibrium and Kinetics in Microporous Solids. *In* H. Karge et J. Weitkamp (dir.), *Adsorption and Diffusion SE - 7, Molecular Sieves* (Vol. 7, p. 1-43). Springer Berlin Heidelberg.
- Sabu, T. et Visakh, P. M. (s.d.) Handbook of engineering and specialty thermoplastics. (J. K. Fink, Dir.). Hoboken; Salem, Mass. : Wiley ; Scrivener.
- Saha, P., Chowdhury, S., Gupta, S. et Kumar, I. (2010) Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of Malachite Green onto clayey soil of Indian origin. *Chemical Engineering Journal*, vol. 165, n°3, p. 874-882.
- Sakai, K., Yamanaka, H., Moriyoshi, K., Ohmoto, T. et Ohe, T. (2007) Biodegradation of Bisphenol A and Related Compounds by *Sphingomonas* sp. Strain BP-7 Isolated from Seawater. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*, vol. 71, n°1, p. 51-57.
- Sakamoto, H., Shoji, S. et Kaneko, H. (2007) Leaching characteristics of bisphenol A from epoxy-resin pavement materials. *Toxicological & Environmental Chemistry*, vol. 89, n°2, p. 191-203.
- Sarkar, M., Acharya, P. K. et Bhattacharya, B. (2003) Modeling the adsorption kinetics of some priority organic pollutants in water from diffusion and activation energy parameters. *Journal of colloid and interface science*, vol. 266, n°1, p. 28-32.
- Schaar, H., Clara, M., Gans, O. et Kreuzinger, N. (2010) Micropollutant removal during biological wastewater treatment and a subsequent ozonation step. *Environmental Pollution*, vol. 158, n°5, p. 1399-1404.
- Schwarzbauer, J., Heim, S., Brinker, S. et Littke, R. (2002) Occurrence and alteration of organic contaminants in seepage and leakage water from a waste deposit landfill. *Water research*, vol. 36, n°9, p. 2275-2287.
- Senthilkumaar, S., Kalaamani, P., Subburamaan, C. V, Subramaniam, N. G. et Kang, T. W.

- (2011) Adsorption Behavior of Organic Dyes in Biopolymers Impregnated with H₃PO₄: Thermodynamic and Equilibrium Studies. *Chemical Engineering & Technology*, vol. 34, n°9, p. 1459-1467.
- Serpell, A. et Alarcón, L. F. (1998) Construction process improvement methodology for construction projects. *International Journal of Project Management*, vol. 16, n°4, p. 215-221.
- Seyhi, B. (2012) Contribution à l'étude de l'applicabilité des bio-traitement membranaire dans le traitement des eaux usées contaminées par le bisphenol-A et d'autres polluants organiques et inorganiques. Thèse de doctorat, Université du Québec, Institut National de la Recherche Scientifique, Centre Eau Terre Environnement, Québec, Québec, Canada, 322 p.
- Seyhi, B., Drogui, P., Buelna, G. et Blais, J. F. (2011) Modeling of sorption of bisphenol A in sludge obtained from a membrane bioreactor process. *Chemical Engineering Journal*, vol. 172, n°1, p. 61-67.
- Shin, E.-H., Choi, H.-T. et Song, H.-G. (2007) Biodegradation of Endocrine-disrupting Bisphenol A by White Rot Fungus *Irpex lacteus*. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, vol. 17, n°7, p. 1147-1151.
- Shon, H. K., Vigneswaran, S. et Snyder, S. A. (2006) Effluent Organic Matter (EfOM) in Wastewater: Constituents, Effects, and Treatment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 36, n°4, p. 327-374.
- Staples, C. A., Dome, P. B., Klecka, G. M., Oblock, S. T. et Harris, L. R. (1998) A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. *Chemosphere*, vol. 36, n°10, p. 2149-2173.
- Stasinakis, A. S., Gatidou, G., Mamais, D., Thomaidis, N. S. et Lekkas, T. D. (2008) Occurrence and fate of endocrine disrupters in Greek sewage treatment plants. *Water research*, vol. 42, n°6-7, p. 1796-804.
- Stasinakis, A. S., Kordoutis, C. I., Tsiouma, V. C., Gatidou, G. et Thomaidis, N. S. (2010) Removal of selected endocrine disrupters in activated sludge systems: Effect of sludge retention time on their sorption and biodegradation. *Bioresource technology*, vol. 101, n°7, p. 2090-2095.
- Statistique Canada (2015) CANSIM - 153-0041 - Élimination de déchets, selon la source, Canada, provinces et territoires.
- Steiner, A. E., McLaren, D. A. et Forster, C. F. (1976) The nature of activated sludge flocs. *Water Research*, vol. 10, n°1, p. 25-30.
- Tan, I. A. W., Ahmad, A. L. et Hameed, B. H. (2008) Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: equilibrium, kinetic and

- thermodynamic studies. *Journal of hazardous materials*, vol. 154, n°1-3, p. 337-46.
- Tchobanoglous, G., Burton Louis, F., Stensel David, H. et Eddy., M. and (2003) *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. Blacklick (Ohio), U.S.A : McGraw-Hill.
- Tsai, W.-T., Lai, C.-W. et Su, T.-Y. (2006) Adsorption of bisphenol-A from aqueous solution onto minerals and carbon adsorbents. *Journal of hazardous materials*, vol. 134, n°1-3, p. 169-75.
- Tsutsumi, Y., Haneda, T. et Nishida, T. (2001) Removal of estrogenic activities of bisphenol A and nonylphenol by oxidative enzymes from lignin-degrading basidiomycetes. *Chemosphere*, vol. 42, n°3, p. 271-276.
- Tuzen, M. et Sari, A. (2010) Biosorption of selenium from aqueous solution by green algae (*Cladophora hutchinsiae*) biomass: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal*, vol. 158, n°2, p. 200-206.
- U.S. EPA (2015) *Municipal solid waste in the United States: 2013 facts and figures fact sheet* (Vol. EPA5305150). Washington, DC : Office of Solid Waste Management and Emergency Response.
- Urase, T. et Kikuta, T. (2005) Separate estimation of adsorption and degradation of pharmaceutical substances and estrogens in the activated sludge process. *Water research*, vol. 39, n°7, p. 1289-300.
- Urase, T. et Miyashita, K. (2003) Factors affecting the concentration of bisphenol A in leachates from solid waste disposal sites and its fate in treatment processes. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, vol. 5, n°1, p. 77-82.
- US EPA, O. (2014) *Contaminants of Emerging Concern*.
- Vandenberg, L. N., Hauser, R., Marcus, M., Olea, N. et Welshons, W. V (2007) Human exposure to bisphenol A (BPA). *Reproductive Toxicology*, vol. 24, n°2, p. 139-177.
- Virkutyte, J., Varma, R. S. et Jegatheesan, V. (2010) *Treatment of micropollutants in water and wastewater*. London, UK : IWA Publishing.
- Wang, L., Zhao, J. et Li, Y. (2014) Removal of bisphenol A and 4-n-nonylphenol coupled to nitrate reduction using acclimated activated sludge under anaerobic conditions. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, vol. 89, n°3, p. 391-400.
- Weber W. J., J. et Morris, J. C. (1963) Kinetics of adsorption on carbon from solution . *Journal of Sanitary Engineering Division ASCE*, vol. 89, p. 31-59.
- Weber, T. W. et Chakravorti, R. K. (1974) Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE Journal*, vol. 20, n°2, p. 228-238.

- Wu, J. J., Wu, C.-C., Ma, H.-W. et Chang, C.-C. (2004) Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes. *Chemosphere*, vol. 54, n°7, p. 997-1003.
- Wu, J., Zhang, L. et Yang, Z. (2010) A Review on the Analysis of Emerging Contaminants in Aquatic Environment. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 40, n°4, p. 234-245.
- Xu, S., Zhang, H., He, P. et Shao, L. (2011) Leaching behaviour of bisphenol A from municipal solid waste under landfill environment. *Environmental technology*, vol. 32, n°11, p. 1269-1277.
- Yamamoto, T. et Yasuhara, A. (2002) Chlorination of bisphenol A in aqueous media: formation of chlorinated bisphenol A congeners and degradation to chlorinated phenolic compounds. *Chemosphere*, vol. 46, n°8, p. 1215-1223.
- Yamamoto, T., Yasuhara, A., Shiraishi, H. et Nakasugi, O. (2001) Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates. *Chemosphere*, vol. 42, n°4, p. 415-418.
- Yamanaka, H., Moriyoshi, K., Ohmoto, T., Ohe, T. et Sakai, K. (2007) Degradation of bisphenol A by *Bacillus pumilus* isolated from kimchi, a traditionally fermented food. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, vol. 136, n°1, p. 39-51.
- Yamanaka, H., Moriyoshi, K., Ohmoto, T., Ohe, T. et Sakai, K. (2008) Efficient microbial degradation of bisphenol A in the presence of activated carbon. *Journal of bioscience and bioengineering*, vol. 105, n°2, p. 157-60.
- Yu-qian, H., Jie, W., Bin, S. et Nan, L. (2010) The Adsorption Characteristics of Bisphenol A onto Activated Sludge. *Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE)*, 2010 4th International Conference on, p. 1-4.
- Zeng, G., Zhang, C., Huang, G., Yu, J., Wang, Q., Li, J., Xi, B., et al. (2006) Adsorption behavior of bisphenol A on sediments in Xiangjiang River, Central-south China. *Chemosphere*, vol. 65, n°9, p. 1490-1499.
- Zhang, C., Zeng, G., Yuan, L., Yu, J., Li, J., Huang, G., Xi, B., et al. (2007) Aerobic degradation of bisphenol A by *Achromobacter xylosoxidans* strain B-16 isolated from compost leachate of municipal solid waste. *Chemosphere*, vol. 68, n°1, p. 181-90.
- Zhao, J., Li, Y., Zhang, C., Zeng, Q. et Zhou, Q. (2008) Sorption and degradation of bisphenol A by aerobic activated sludge. *Journal of hazardous materials*, vol. 155, n°1-2, p. 305-311.
- Zhou, M., Wu, Y., Qiao, J., Zhang, J., McDonald, A., Li, G. et Li, F. (2013) The removal of bisphenol A from aqueous solutions by MIL-53(Al) and mesostructured MIL-53(Al). *Journal of colloid and interface science*, vol. 405, n°0, p. 157-163.

